PAULA MARIA NOGUEIRA AMBROGI

MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO
DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE POLIETILENO
POR ENXERTO DE ANIDRIDO MALEICO

São Paulo
2009

PAULA MARIA NOGUEIRA AMBROGI

MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO
DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE POLIETILENO
POR ENXERTO DE ANIDRIDO MALEICO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Reinaldo Giudici

São Paulo
2009

PAULA MARIA NOGUEIRA AMBROGI

MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO
DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE POLIETILENO
POR ENXERTO DE ANIDRIDO MALEICO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Reinaldo Giudici

São Paulo
2009

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de junho de 2009.

Assinatura do autor_____

Assinatura do orientador_____

FICHA CATALOGRÁFICA

Ambrogi, Paula Maria Nogueira

Modelagem matemática do processo de modificação química de polietileno por enxerto de anidrido maleico / P.M.N. Ambrogi. -- ed.rev. -- São Paulo, 2009.

96 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Polímeros (Materiais) 2.Modelos matemáticos 3.Simulação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu marido Vinicius e aos meus pais, Regina e Paulo, que sempre me apoiaram em minhas decisões e nos caminhos que venho trilhando em minha vida e também aos meus filhos, Mateus e Júlia, que são a verdadeira riqueza da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr^o Reinaldo Giudici pela excelente orientação, pela compreensão e pelo estímulo transmitido durante todo o trabalho.

Ao meu marido por todo incentivo e paciência durante todo o período que me dediquei ao mestrado.

Aos colegas do LSCP pela companhia e pela troca de informações.

À Oxiteno por me incentivar a realizar o mestrado, concedendo-me horas de trabalho para realizar as disciplinas cursadas.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro que possibilitou a execução desse trabalho.

E a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente, na execução deste trabalho.

EPÍGRAFE

“Há três coisas que jamais voltam: a flecha lançada, a palavra dita e a oportunidade perdida”.

Provérbio Tibetano

RESUMO

Este trabalho tem como escopo o desenvolvimento de um modelo matemático representativo do processo de enxerto de anidrido maleico em polietileno, processo conhecido como “*grafting*”, com o objetivo de prever as modificações no grau de enxerto e teor de gel. Neste processo utiliza-se um iniciador, geralmente um peróxido, para gerar radicais livres, os quais abstraem hidrogênio das moléculas do polímero, gerando radicais poliméricos. O anidrido maleico pode reagir com estes radicais poliméricos, enxertando-se à cadeia polimérica, ou com os radicais fragmentos do iniciador. O mecanismo inclui também as reações de terminação entre os diferentes tipos de radicais presentes. O teor de gel é calculado a partir do grau de formação de ligações cruzadas utilizando-se a aproximação de Charlesby-Pinner. As constantes cinéticas do modelo foram estimadas via regressão não-linear, usando dados experimentais obtidos na literatura, e o modelo foi validado com outros conjuntos de dados, também obtidos da literatura. O modelo obtido mostrou-se capaz de representar adequadamente os dados experimentais em diferentes condições.

Palavras-chave: enxerto, anidrido maleico, simulação, polietileno.

ABSTRACT

The scope of this work is the development of a mathematical model that can represent the process of grafting of maleic anhydride in polyethylene. The objective of this model is to preview the main modifications in polymer structure, as degree of grafting and degree of gel. In this process, an initiator, generally a peroxide) is used to generate free radicals that can abstract hydrogen from the polymer molecules, producing polymeric radicals. Maleic anhydride can react with these polymeric radicals, resulting in grafted polymer chains, or with the initiator radicals. This mechanism includes termination reactions between the different types of radicals present. Gel content was calculated from the crosslinking degree using the approximation of Charlesby-Pinner. Kinetic constants of the model were estimated through non-linear regression, by fitting the model to experimental data taken from literature. The model obtained was further tested using other data sets obtained from literature. The developed model was able to represent adequately the experimental data under different conditions.

Keywords: grafting, maleic anhydride, simulation, polyethylene.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - ESQUEMA PARA O ENXERTO DE ANIDRIDO MALEICO EM POLIPROPILENO (MOAD, 1999).	25
FIGURA 2 – ESQUEMA PARA O ENXERTO DE ANIDRIDO MALEICO EM POLIETILENO (MOAD, 1999).....	26
FIGURA 3 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DAS MOLÉCULAS DE HDPE, LLDPE E EP	31
FIGURA 4 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE AMOSTRA DO PROCESSO ANTES DA TITULAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE “GRAFTING”	42
FIGURA 5 - TIPOS DE RADICAIS CONSIDERADOS NO MODELO	47
FIGURA 6 – TERMINAÇÃO DE MACRORADICAIS MA-G-PE, YANG ET AL. (2003).....	72
FIGURA 7 – LAYOUT DA EXTRUSORA UTILIZADA POR MACHADO ET EL. (2004) E LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	73

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - CONVERSÃO DE “ <i>GRAFTING</i> ” EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA DIFERENTES INICIADORES. DADOS EXPERIMENTAIS DE GHAMEY E ROOHINA (2003). PROCESSO REALIZADO A 110°C, COM 2G DE HDPE, 100G DE XILENO, 10G DE ANIDRIDO MALEICO E 0,5G DE INICIADOR.	61
GRÁFICO 2 – CONVERSÃO DE “ <i>GRAFTING</i> ” EM FUNÇÃO DO TEMPO. DADOS EXPERIMENTAIS DE GHAMEY E ROOHINA (2003). PROCESSO REALIZADO A 110°C, COM 2G DE HDPE, 100G DE XILENO, 10G DE ANIDRIDO MALEICO E 0,5G BP.	62
GRÁFICO 3 – CONVERSÃO DE “ <i>GRAFTING</i> ” EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE INICIADOR. DADOS EXPERIMENTAIS DE GHAMEY E ROOHINA (2003). PROCESSO REALIZADO COM ATMOSFERA DE N ₂ , A 110°C, DURANTE 3H, COM 2G DE HDPE, 100G DE XILENO, 10G DE ANIDRIDO MALEICO E QUANTIDADES VARIÁVEIS DE BP.	63
GRÁFICO 4 – CONVERSÃO DE “ <i>GRAFTING</i> ” EM FUNÇÃO DA RAZÃO PE/MA. DADOS EXPERIMENTAIS DE GHAMEY E ROOHINA (2003). PROCESSO REALIZADO A 110°C, DURANTE 3H, COM 100G DE XILENO, 16G DE ANIDRIDO MALEICO, 0,75G DE BP E QUANTIDADES VARIÁVEIS DE HDPE.	64
GRÁFICO 5 – AJUSTE DO MODELO UTILIZANDO K _D ARKEMA.	66
GRÁFICO 6 – AJUSTE DO MODELO UTILIZANDO K _D COM TEMPO DE MEIA-VIDA DO ARTIGO DE GHAEMY E ROOHINA (2003).	66
GRÁFICO 7 – AJUSTE DO MODELO UTILIZANDO K _D DO HANDBOOK 1.	67
GRÁFICO 8 – AJUSTE DO MODELO UTILIZANDO K _D DO HANDBOOK 2.	67
GRÁFICO 9 – DADOS EXPERIMENTAIS VERSUS RESULTADOS DO MODELO. CONVERSÃO DE “ <i>GRAFTING</i> ” EM FUNÇÃO DA RAZÃO PE/MA. DADOS EXPERIMENTAIS DE GHAEMY E ROOHINA (2003), PARA PROCESSO REALIZADO A 110°C, DURANTE 3H, COM 100G DE XILENO, 16G DE ANIDRIDO MALEICO, 0,75G DE BP E QUANTIDADES VARIÁVEIS DE HDPE.	68
GRÁFICO 10 – DADOS EXPERIMENTAIS VERSUS RESULTADOS DO MODELO. CONVERSÃO DE “ <i>GRAFTING</i> ” EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE INICIADOR. DADOS EXPERIMENTAIS DE GHAEMY E ROOHINA (2003), PARA PROCESSO REALIZADO COM ATMOSFERA DE N ₂ , A 110°C, DURANTE 3H, COM 2G DE HDPE, 100G DE XILENO, 10G DE ANIDRIDO MALEICO E QUANTIDADES VARIÁVEIS DE BP.	69

GRÁFICO 11 - COMPARAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE YANG, ET AL. COM OS RESULTADOS DA SIMULAÇÃO	71
GRÁFICO 12 - COMPARAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE MACHADO ET AL. 2004, COM OS RESULTADOS DA SIMULAÇÃO	76
GRÁFICO 13 – COMPARAÇÃO DA SIMULAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS. TEOR DE “GRAFTING” - EXPERIMENTO 1 (MACHADO, 2000).....	78
GRÁFICO 14 – COMPARAÇÃO DA SIMULAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS. TEOR DE “GRAFTING” - EXPERIMENTO 2 (MACHADO, 2000).....	78
GRÁFICO 15 – COMPARAÇÃO DA SIMULAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS. TEOR DE “GRAFTING” - EXPERIMENTO 4 (MACHADO, 2000).....	79
GRÁFICO 16 – COMPARAÇÃO DA SIMULAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS. TEOR DE “GRAFTING” - EXPERIMENTO 5 (MACHADO, 2000).....	79
GRÁFICO 17 – COMPARAÇÃO DA SIMULAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS. TEOR DE GEL - EXPERIMENTO 1 (MACHADO, 2000).....	80
GRÁFICO 18 – COMPARAÇÃO DA SIMULAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS. TEOR DE GEL - EXPERIMENTO 4 (MACHADO, 2000).....	80
GRÁFICO 19 – COMPARAÇÃO DA SIMULAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS. TEOR DE GEL - EXPERIMENTO 5 (MACHADO, 2000).....	80
GRÁFICO 20 – TEOR DE “GRAFTING” - EXPERIMENTO 1 (MACHADO, 2000).....	86
GRÁFICO 21 – TEOR DE “GRAFTING” - EXPERIMENTO 2 (MACHADO, 2000).....	87
GRÁFICO 22 – TEOR DE “GRAFTING” - EXPERIMENTO 4 (MACHADO, 2000).....	87
GRÁFICO 23 – TEOR DE “GRAFTING” - EXPERIMENTO 5 (MACHADO, 2000).....	87
GRÁFICO 24 – TEOR DE GEL - EXPERIMENTO 1 (MACHADO, 2000).....	88
GRÁFICO 25 – TEOR DE GEL - EXPERIMENTO 4 (MACHADO, 2000).....	88
GRÁFICO 26 – TEOR DE GEL - EXPERIMENTO 5 (MACHADO, 2000).....	88

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO NAS REAÇÕES SECUNDÁRIAS E NA TAXA DE “GRAFTING” (MOAD, 1999)	35
TABELA 2 - ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO APÓS O “GRAFTING”	36
TABELA 3 - RELAÇÃO DE ESTUDOS SOBRE “GRAFTING” ENCONTRADOS NA LITERATURA.....	37
TABELA 4 – REAGENTES USADOS NOS EXPERIMENTOS DE GHAEMY E ROOHINA (2003).....	58
TABELA 5 – CONSTANTES CINÉTICAS REPORTADAS NA LITERATURA.....	59
TABELA 6 - DADOS PARA CÁLCULO DAS CONSTANTES DE DECOMPOSIÇÃO DOS INICIADORES, ARKEMA (2001).....	59
TABELA 7 - DADOS PARA CÁLCULO DAS CONSTANTES DE DECOMPOSIÇÃO DOS INICIADORES, BRANDRUP ET AL. (1989)	60
TABELA 8 – PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS ENVOLVIDOS NO PROCESSO.....	60
TABELA 9 - CONDIÇÕES DE PROCESSO UTILIZADAS NO TRABALHO DE GHAEMY E ROOHINA (2003).....	60
TABELA 10 - VALORES DAS CONSTANTES OTIMIZADAS E FIXAS.....	65
TABELA 11 – INFORMAÇÕES UTILIZADAS NA SIMULAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE YANG ET AL. (2004)	70
TABELA 12 – CONSTANTES CINÉTICAS AJUSTADAS.....	71
TABELA 13 – CONDIÇÕES DE PROCESSO DE MACHADO ET AL. (2004).	74
TABELA 14 – COMPOSIÇÃO DO MEIO REACIONAL NOS ENSAIOS DE MACHADO ET AL. (2004).....	74
TABELA 15 - CONSTANTES CINÉTICAS AJUSTADAS	75
TABELA 16 – COMPOSIÇÃO DO MEIO REACIONAL E RESULTADOS DE ANÁLISE DOS ENSAIOS DE MACHADO ET AL. (2000).	77
TABELA 17 - CONSTANTES CINÉTICAS AJUSTADAS PARA OS ENSAIOS DE MACHADO ET AL. (2000).....	77
TABELA 18 – EQUAÇÕES E SUAS RESPECTIVAS VARIÁVEIS ASSOCIADAS.....	85
TABELA 19 - CONSTANTES CINÉTICAS AJUSTADAS PARA OS ENSAIOS DE MACHADO ET AL. (2000).....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN - 2,2' azo-bis-isobutironitrila

BP – peróxido de benzoíla

DCP – peróxido de dicumila

EBM - copolímero etileno 1-buteno

EOM - copolímero etileno-octeno

EP – copolímero etileno-propileno

EPDM - terpolímero etileno-propileno-dieno com M referindo-se à estrutura da espinha dorsal saturada

HDPE ou PEAD ou PE-HD - polietileno de alta densidade, com baixo nível de ramificações e alta força intermolecular, densidade $\leq 0,941 \text{ g/cm}^3$

MAH ou MA - anidrido maleico

MFI – índice de fluidez

NBR - borracha nitrato-butadieno

PE – polietileno

PEBD ou LDPE - polietileno de baixa densidade, de 0,915 a 0,935 g/cm^3

PELBD ou LLDPE - polietileno linear de baixa densidade, de 0,90 a 0,93 g/cm^3

PP – polipropileno

$R_r^{b\bullet}$ - radical polimérico com centro ativo no meio da cadeia, com tamanho r

$R_{r'}^{b\bullet}$ - radical polimérico enxertado e com centro ativo no meio da cadeia, com tamanho r

$R_r^{e\bullet}$ - radical polimérico de tamanho r com centro ativo na extremidade da cadeia

$R_{r'}^{e\bullet}$ - radical polimérico de tamanho r, enxertado e com centro ativo na extremidade da cadeia

SEBS - copolímero estireno-etileno/estireno-butilenos

UV – ultra-violeta

LISTA DE SÍMBOLOS

A	fator pré-exponencial da Eq de Arrhenius (s^{-1})
A	concentração de aditivo (anidrido maleico) (mol aditivo / g polímero)
A ₀	concentração inicial de aditivo (mol aditivo /g polímero)
E _a	energia de ativação (J/mol)
f	eficiência do iniciador
g	fração mássica de gel (g gel/g polímero)
I	concentração de iniciador (mol iniciador/g polímero)
I ₀	concentração inicial do iniciador (mol iniciador/g polímero)
k	constante cinética de decomposição do iniciador (s^{-1})
k _a	constante cinética de reação do radical polimérico com aditivo (L/mol.s)
k _{ao}	constante cinética de reação do radical do iniciador com aditivo (L/mol.s)
k _{cs}	constante cinética de cisão (s^{-1})
k _d	constante cinética de decomposição do iniciador (s^{-1})
k _{ha}	constante cinética de abstração de hidrogênio (L/mol.s)
k _{ha'}	constante cinética de abstração de hidrogênio pelos radicais enxertados (L/mol.s)
k _p	constante cinética de propagação (L/mol.s)
k _t	constante cinética de terminação (L/mol.s)
k _{tc}	constante cinética de terminação por combinação (L/mol.s)
P	concentração total de polímero (mol polímero/g polímero)
P _r	concentração de polímero de tamanho r (mol/g polímero)
Q ₁	concentração de unidades monoméricas do polímero (mol/g polímero)
R	constante universal dos gases ideais (J/mol.K)
R ₀	concentração de radicais $R_o^\bullet$ gerados pela decomposição do iniciador (mol radicais/g polímero)
R _{0'}	concentração de radicais gerados pela decomposição do iniciador aditivados $R_{o'}^\bullet$ (mol radicais/g polímero)

R_b concentração total de radicais poliméricos com centro ativo no meio da cadeia $R_r^{b\bullet}$ (mol radicais/g polímero)

$R_{b'}$ concentração total de radicais polimérico enxertado e com centro ativo no meio da cadeia $R_{r'}^{b\bullet}$ (mol radicais/g polímero)

R_e concentração total de radicais poliméricos com centro ativo na extremidade da cadeia $R_r^{e\bullet}$ (mol radicais/g polímero)

$R_{e'}$ concentração total de radicais poliméricos, enxertado e com centro ativo na extremidade da cadeia $R_{r'}^{e\bullet}$ (mol radicais/g polímero)

r_{wo} tamanho de cadeia médio mássico

S concentração de produto secundário formado quando o radical iniciador arranca um hidrogênio ou sofre terminação por desproporcionamento (radicais/g polímero)

s fração mássica de sol (gsol/g polímero)

T temperatura (K)

u grau de cisão, fração das unidades monoméricas que sofreram cisão

x grau de ligações cruzadas, fração das unidades monoméricas que sofreram ligações cruzadas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	GENERALIDADES SOBRE O PROCESSO.....	19
1.2	JUSTIFICATIVA PARA ESTE TRABALHO.....	20
1.3	OBJETIVO.....	21
1.4	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	22
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	23
2.1	PROCESSO	23
2.1.1	<i>Tipo de iniciadores</i>	27
2.1.2	<i>“Grafting” em Solução ou “Melt Grafting”</i>	28
2.2	VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM O PROCESSO	29
2.2.1	<i>Eficiência de agitação</i>	29
2.2.2	<i>Temperatura</i>	30
2.2.3	<i>Pressão</i>	30
2.2.4	<i>Tempo de residência</i>	30
2.2.5	<i>“Venting”</i>	31
2.2.6	<i>Tipo de Poliolefina</i>	31
2.2.7	<i>Monômero(s)</i>	32
2.2.8	<i>Iniciador</i>	33
2.2.9	<i>Coagente(s)</i>	34
2.2.10	<i>Desenho da extrusora</i>	34
2.3	EFEITOS DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO	35
2.4	AVALIANDO A REAÇÃO DE “GRAFTING”	35
2.5	SÍNTESE DOS DADOS DA LITERATURA.....	36
2.5.1	<i>Purificação da amostra para análise</i>	41
2.6	DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO TEOR DE “GRAFTING”	42
2.7	DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO TEOR DE GEL	43

3	Desenvolvimento do modelo.....	44
3.1	MODELO GERAL DE HAMIELEC ET AL. (1991).....	44
3.2	MODELO PARA O PROCESSO DE ENXERTO DE ANIDRIDO MALEICO EM POLIETILENO VIA RADICAIS LIVRES	48
3.2.1	<i>Cálculo do teor de gel</i>	52
3.3	SIMULAÇÃO	57
4	Resultados e discussão	58
4.1	ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DO MODELO	58
4.1.1	<i>Discussão sobre os dados experimentais de Ghaemy e Roohina (2003)..</i>	61
4.1.2	<i>Ajuste do modelo aos dados experimentais de Ghaemy e Roohina (2003)</i>	64
4.2	COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS DE YANG ET AL. (2003)	70
4.3	COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS DE MACHADO ET AL. (2004).....	73
4.4	COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS DE MACHADO ET AL. (2000).....	77
4.5	MODELO MODIFICADO, INCLUINDO CISÃO	82
4.5.1	<i>Simulação com dados experimentais de Machado (2000) com modelo incluindo cisão</i>	86
5	Conclusões e recomendações.....	90
	Referências.....	92

1 INTRODUÇÃO

1.1 Generalidades sobre o processo

Atualmente, estão em crescente atividade os estudos direcionados para a modificação de poliolefinas, com objetivo de produzir novas poliolefinas com propriedades desejadas. As poliolefinas, apesar de apresentarem excelentes propriedades físicas e químicas, possuem ótima processabilidade e serem consideradas as principais “*commodities*” termoplásticas, possuem uma limitação em sua estrutura por não apresentar um grupo funcional reativo. Isso resulta em uma desvantagem em relação à sua reatividade e sua interatividade com outros materiais, limitando algumas de suas aplicações, como por exemplo, aplicações em que a interação interfacial com outros materiais (fibras, metais, materiais cerâmicos, outros polímeros) é um fator limitante.

Os principais tipos de poliolefinas são o polietileno (PE) e o polipropileno (PP). Quase 75% do polietileno é utilizado como filmes ou folhas. Uma grande parte do polipropileno é utilizada em produtos de extrudados, principalmente como filmes lisos, devido à superfície de alta qualidade formada, excelente resistência química e possibilidade de aplicação em altas temperaturas.

Com o objetivo de melhorar as propriedades das poliolefinas, elas podem ser submetidas ao processo de modificação química por radicais livres e enxerto de monômero reativo, processo este, conhecido por “*grafting*” ou enxerto de grupos funcionais.

Os polímeros assim modificados podem ser utilizados com fibras de vidro reforçadas, em pintura anticorrosiva para tubulações metálicas e containers, em folhas de papel com múltiplas camadas para embalagens de alimentos e de produtos químicos, em misturas de polímeros com poliamidas e poliéster (Lu, 2000), por isso são de grande interesse comercial.

O processo de modificação de poliolefinas mais utilizado é conhecido como modificação de polímeros por radicais livres com enxerto de monômero reativo. Esse processo é iniciado pela geração de radicais livres, através de moléculas de iniciadores, geralmente peróxidos, que geram radicais livres através de sua decomposição. Esses radicais reagem como as moléculas de polímeros, gerando radicais poliméricos que podem sofrer a adição, ou enxerto, do grupo reativo, chamado de monômero ao longo deste trabalho.

1.2 Justificativa para este trabalho

O processo de enxerto mais clássico é o que utiliza anidrido maleico como monômero enxertado no polímero pelo baixo custo do anidrido maleico e por sua alta reatividade. Por esse motivo é de grande importância e interesse tecnológico e científico.

Em 1950, foram publicadas as primeiras produções científicas e as primeiras patentes de “*grafting*” de anidrido maleico em poliolefinas. O número de publicações e patentes cresceu drasticamente para 750 e 2000, respectivamente até 2003. Um grande número de empresas, entre elas Atofina, Clariant, Crompton, DSM, DuPont, Eastman, Equistar, Exxon and Mitsui, estão praticando o “*grafting*” de anidrido maleico em várias poliolefinas, como PE, PP, EPDM (terpolímero etileno-propileno-dieno), EBM (copolímero etileno 1-buteno), EOM (copolímero etileno-octeno) e SEBS (copolímero estireno-etileno/estireno-butilenos) em escala comercial (Van Duin, 2003).

Em 2003, a produção total estimada de poliolefinas modificadas era de 150 kton/ano (Van Duin, 2003). O custo dessas poliolefinas de alta performance é determinado pelo custo das poliolefinas iniciadoras, pelo teor de anidrido maleico utilizado e pela tecnologia empregada.

Por ser de grande interesse científico e comercial, o processo de modificação de polietileno por enxerto de anidrido maleico foi estudado neste trabalho, a fim de determinar um modelo matemático que represente eficazmente o resultado de alterações nas principais variáveis de processo, fornecendo dados do processo ao longo do tempo, do início ao final do processo.

1.3 Objetivo

Dentro do contexto apresentado, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento da modelagem matemática do processo de modificação química de polímeros por enxerto de monômero, mais especificamente a modificação de polietileno com anidrido maleico.

Para validação do modelo, foi criada uma base de dados referenciais, utilizando-se dados experimentais da literatura, usados para comparar com os resultados da simulação.

1.4 Estrutura da dissertação

A presente dissertação é composta de cinco capítulos, incluído este capítulo de Introdução.

No capítulo 2 são apresentadas as informações relevantes obtidas na literatura sobre o processo em estudo, bem como uma revisão dos principais trabalhos que estudaram o processo de enxerto de anidrido maleico em polietileno.

No capítulo 3 é apresentada a metodologia utilizada ao longo do trabalho, a qual descreve o esquema reacional geral de Hamielec et al. (1991) para o processo de modificação química de poliolefinas via radicais livres e enxerto de aditivos, e, com base naquele esquema, o modelo desenvolvido para o caso particular deste trabalho.

No capítulo 4 são apresentados os dados da literatura utilizados para a estimação de parâmetros do modelo proposto, os resultados das simulações e as discussões dos resultados que comparam os dados experimentais retirados da literatura, com as previsões obtidas pelo modelo.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho e as recomendações e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 *Processo*

As poliolefinas enxertadas com aditivos normalmente são obtidas via processo de radicais livres.

O processo de polimerização via radicais livres apresenta tipicamente pelo menos três etapas reacionais: a iniciação, a propagação e a terminação, todas com velocidade e mecanismos diferentes. Nesse processo, formam-se espécies químicas particularmente reativas a partir do monômero que darão origem às moléculas de polímeros.

Na reação de iniciação, radiações eletromagnéticas ou agentes químicos são utilizados para dar origem aos chamados radicais livres.

Na reação de propagação, o núcleo reativo formado na iniciação se adiciona a uma molécula de monômero, formando-se novo núcleo reativo, de cadeia maior, e assim sucessivamente. É a fase de crescimento da macromolécula.

Na terminação, a desativação de uma molécula em crescimento, quer seja um radical livre ou um íon, pode ser conseguida por diferentes modos, sempre acarretando a terminação do crescimento da macromolécula. Assim, pode haver reação da cadeia em crescimento com as seguintes espécies químicas:

- ✓ Terminação bimolecular, por combinação ou desproporcionamento: reação entre duas cadeias em crescimento;
- ✓ Transferência de cadeia: reação entre uma cadeia em crescimento e uma molécula, que pode ser o próprio monômero, o polímero, o solvente, impurezas, ou agentes de transferência de cadeia;

Quando a terminação envolve a junção de dois radicais livres poliméricos, formando uma molécula de polímero, o processo é chamado de combinação. Quando a terminação entre dois radicais envolve pela transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia em crescimento para outra, saturando-se uma extremidade e criando-se uma dupla ligação na extremidade da outra cadeia, o processo chama-se desproporcionamento. Quando é causada pela reação com uma molécula inativa, a qual passa a radical livre, o processo é chamado de transferência de cadeia. Quando a transferência de cadeia é feita para uma molécula de polímero inativa, o radical é gerado em qualquer ponto ao longo da macromolécula, ocasionando a formação de ramificações (Mano, 1985).

No presente estudo, do processo de enxerto de aditivo em poliolefinas, via radicais livres, são consideradas ainda as reações de enxerto (*"grafting"*), propriamente dito, cisão (*"scission"*), ramificação (*"branching"*), formação de ligações cruzadas (*"crosslinking"*) e homopolimerização do monômero aditivo.

✓ *"scission"* ou cisão das cadeias poliméricas: ocorre quando ligações, geralmente do tipo C-C ao longo da cadeia polimérica quebram-se. Uma cadeia de alto peso molecular possui um grande número de ligações do tipo C-C e, as quebras ocorrem preferencialmente na estrutura dorsal das moléculas, e não em suas ramificações, quando houver. Para polipropileno (ver Fig. (1)), a cisão tende a ser randômica em relação à posição das ligações C-C ao longo da espinha dorsal da molécula e a geralmente larga distribuição de peso molecular (MWD) tende a tornar-se estreita enquanto a massa molecular média diminui. A redução no peso molecular aumenta a processabilidade do polímero (aumenta o índice de fluidez).

Figura 1 - Esquema para o enxerto de anidrido maleico em polipropileno (Moad, 1999).

✓ “branching” ou formação de ramificações longas: essas ramificações são formadas quando radicais com centro ativo no meio da cadeia do polimérica sofrem propagação ou terminação bimolecular por combinação com um radical cujo centro ativo está na ponta da cadeia. Se esse processo de formação de ramificações longas continuar a ocorrer, pode ser formado um reticulado tridimensional chamado gel. A produção de cadeias com alto peso molecular pela formação de ramificações longas gera um polímero que apresenta um crescente inchamento na sua estrutura e resistência à fusão, aumentando as propriedades de tensão-endurecimento do polímero.

✓ “crosslinking” ou formação de ligações cruzadas: as ligações cruzadas são formadas quando há uma ligação bimolecular, via terminação bimolecular pela combinação de radicais presentes na espinha dorsal do polímero ou em aditivos nela enxertados. Se este processo de formação de ligações cruzadas continuar a ocorrer, pode também levar à formação de reticulado (gel). O produto resultante é uma mistura de gel polimérico, de peso molecular infinito, com sol, que é composto por cadeias lineares e cadeias ramificadas. Com a formação de ligações cruzadas, aumenta-se a temperatura de processamento, a resistência ao ataque de solventes, o

módulo flexural, resistência ao impacto em baixas temperaturas, a resistência à quebra por esforço causado por variação nas condições climáticas e reduz a deformação do polímero. Ao contrário do polipropileno, em que os radicais tendem a sofrer cisão, no caso do polietileno, os radicais formados por abstração de hidrogênio tendem a ser comparativamente mais estáveis, havendo oportunidade para que dois radicais possam se combinar e formar ligações cruzadas, ou para que aditivos sejam enxertados ao polímero.

Figura 2 – Esquema para o enxerto de anidrido maleico em polietileno (Moad, 1999)

✓ “*grafting*” ou enxerto de moléculas de aditivos às cadeias poliméricas: o processo de enxerto em cadeias poliméricas pode ocorrer quando uma mistura de polímero, peróxido e um composto saturado ou insaturado a ser enxertado no polímero, são processados em meio fundido em uma extrusora ou em reator batelada. Aditivos funcionalizantes, como por exemplo, antioxidantes, retardantes de chama e pigmentos podem ser enxertados no polímero para fornecer a este as propriedades desejadas. Esses aditivos são efetivamente misturados na estrutura do polímero, em uma escala molecular e não se difundem da matriz durante o uso (Hamielec & Tobita, 1992).

✓ “Homopolymerization” ou homopolimerização: é o processo de propagação das unidades monoméricas do monômero aditivo.

2.1.1 Tipo de iniciadores

Há diferentes tipos de iniciação: através de radiações eletromagnéticas, ou através de agentes químicos. As radiações podem ser de baixa energia (calor, radiações ultravioleta) ou de alta energia (raios gama, elétrons). Em qualquer dos casos, o mecanismo da iniciação é do tipo homolítico, formando-se os chamados radicais livres.

Na iniciação térmica, admite-se que haja uma decomposição térmica do monômero em radicais livres, aparentemente causada por colisões bimoleculares, formando um birradical, mas normalmente, esse tipo de iniciação não é utilizado industrialmente (Mano, 1985).

Na iniciação com radiações de comprimento de onda suficientemente curto, podem-se gerar radicais livres diretamente na massa do monômero, e essa pode ser controlada com grande precisão pela intensidade dessas radiações. O produto obtido é bastante puro, isento de aditivos, o que é de grande importância, quando se trata de aplicações para fins elétricos. No entanto, esse processo também não é aplicado industrialmente.

A iniciação mais comumente utilizada industrialmente é a iniciação química. Esse tipo de iniciação pode fornecer tanto radicais livres, quanto íons, conforme o tipo de cisão, homolítica ou heterolítica, dos iniciadores. Na iniciação homolítica, uma substância capaz de formar radicais livres é adicionada ao sistema contendo monômero, e isso provocará o ataque à molécula monomérica, iniciando-se o processo. Os produtos normalmente utilizados na

iniciação homolítica são peróxidos e hidroperóxidos orgânicos, azocompostos e persais. Alguns desses iniciadores liberam radicais livres somente acima de determinadas temperaturas, enquanto que outros se decompõem sob a ação da luz ultravioleta. Conhecendo-se a cinética de decomposição desses iniciadores, pode-se fazer a escolha adequada para as condições de reação adotadas.

Há ainda a iniciação através de catalisadores de coordenação, conhecidos por catalisadores de Ziegler-Natta, utilizados nas polimerizações por coordenação. Em geral, trata-se de uma catálise heterogênea, estereoespecífica, que resulta em polímeros esteorregulares.

As poliolefinas modificadas pelo processo de *“grafting”* normalmente são obtidas via processo de radicais livres. Um dos métodos mais comuns para obter-se um polímero modificado com anidrido maleico (MA) é o processo reativo com a presença de peróxido (Campos, 2004). No entanto, há outras formas de realizar-se a iniciação do processo de *“grafting”*. Como por exemplo, irradiação de energia, plasma, ultra-som, UV (ultra-violeta) *“photo grafting”*, processo *“solvothermal”* (Cho, et al., 2008).

2.1.2 “Grafting” em Solução ou “Melt Grafting”

O processo de *“grafting”* pode ser realizado em meio fundido (*“melt grafting”*), em que é utilizado o polímero fundido sem adição de solventes, ou alternativamente em solução. O processo de *“grafting”* em solução é utilizado como alternativa quando se deseja evitar as reações secundárias de degradação e *“crosslinking”*, pois este gera pouco ou nenhum *“crosslinking”* e não apresenta degradação térmica do polímero. No entanto, esse processo também tem suas desvantagens, como o solvente residual e o maior tempo de

reação (Campos, 2004). Para cada situação, deve ser realizada uma análise de custo x benefício para escolha do melhor processo.

2.2 Variáveis que influenciam o processo

A definição das condições de processo de “*grafting*” envolve inúmeras variáveis, e elas devem ser otimizadas de forma a obter-se maior conversão e minimizar as reações secundárias, assim como, controlar as características do produto formado (Moad, 1999).

2.2.1 Eficiência de agitação

A eficiência de agitação do monômero e iniciador com o substrato da poliolefina são de importância crítica para o sucesso de qualquer processo. A eficiência da mistura irá determinar a concentração local dos reagentes e é função do desenho da extrusora, da temperatura de fusão do polímero, da pressão, de propriedades reológicas da poliolefina, da solubilidade do monômero e do iniciador na poliolefina.

2.2.2 Temperatura

O uso de alta temperatura (acima da Tceiling, Sheshkali et al., 2007) de processamento, em geral, promove a degradação das poliolefinas, reduz o tempo de meia-vida do iniciador, modifica a taxa de reação ou eficiência das reações, e influencia a solubilidade e reologia dos reagentes e produtos.

2.2.3 Pressão

O uso de altas pressões pode proporcionar um aumento da solubilidade do monômero e/ou iniciador na poliolefina. Pode levar também a menor degradação por cisão de cadeias. Processos que envolvem quebra de ligações, por exemplo, decomposição do iniciador e degradação de cadeia por cisão, tendem a ter maiores volumes de ativação do que processos que envolvem formação de ligações, por exemplo, combinação de dois radicais e propagação.

2.2.4 Tempo de residência

O tempo de residência é determinado pela taxa de alimentação, velocidade do impelidor, desenho do impelidor e razão comprimento/diâmetro da extrusora.

2.2.5 “Venting”

“Venting”, ou degassagem, promove a remoção de monômeros não reagidos, de solventes e coagentes pela aplicação de vácuo no polímero fundido.

2.2.6 Tipo de Poliolefina

Para selecionar as condições de processos, deve-se ter conhecimento do tipo de poliolefina a ser utilizada, como por exemplo: PP, EP (copolímero etileno-propileno, ver Fig. (3)), LLDPE (polietileno linear de baixa densidade, ver Fig. (3)), LDPE (polietileno de baixa densidade), HDPE (polietileno de alta densidade, ver Fig. (3)), bem como seu peso molecular, distribuição de peso molecular e parâmetros reológicos associados.

Figura 3 – Esquema ilustrativo das moléculas de HDPE, LLDPE e EP

Os tipos de reações secundárias também dependerão da poliolefina utilizada. Para polietilenos, há estudos que indicam que o teor de “*grafting*” é maior no polietileno de baixa densidade e no polietileno linear de baixa densidade do que no polietileno de alta densidade. Isso se deve à alta cristalinidade deste último, que comprova que a poliolefina influencia no resultado o “*grafting*”.

2.2.7 Monômero(s)

Entre as principais variáveis no processo de “*grafting*” estão a concentração de monômeros, a solubilidade do monômero na poliolefina fundida, a volatilidade do monômero, a reatividade do monômero perante o iniciador e os radicais derivados do substrato e, a suscetibilidade do monômero em sofrer homopolimerização. Como já citado anteriormente, o processo de homopolimerização é o processo de propagação das unidades monoméricas. Esse processo acontece quando a temperatura do processo está abaixo da temperatura teto do monômero (T_{ceiling}). Essa temperatura é a temperatura na qual há um equilíbrio entre as reações direta e inversa de propagação da polimerização do monômero. Por isso, essa temperatura deve ser levada em conta quando se deseja evitar a homopolimerização do monômero a ser enxertado na poliolefina através do “*grafting*”. A temperatura “*ceiling*” aumenta com o aumento da pressão e com o aumento da concentração do monômero. Para o anidrido maleico (MA), a temperatura “*ceiling*” é menor do que 150 °C nas condições de 1 atm e concentração 1M.

Anidrido maleico tem solubilidade limitada em HDPE o que pode favorecer a homopolimerização em alguns casos (Russell, 2002). No caso de “*grafting*” em meio fundido, somente parte do MA é dissolvida no HDPE e, o restante fica em uma fase separada.

Se essa fase contiver iniciador, então a homopolimerização poderá ocorrer em temperaturas superiores a 170 °C, o que poderá fornecer falsos resultados de “*grafting*” se essa fase não for removida. Ao contrário disso, no caso de “*grafting*” em solução homogênea, com remoção de qualquer homopolímero de MA formado, pode-se observar a presença de dímeros enxertados no polímero, na proporção de 1 dímero para cada 10 meros, quando reagidos a 170 °C e concentração de MAH 0.5M (Heinen, et al., 1996). A quantidade de dímeros enxertados no polímero quando a reação acontece em meio fundido é maior do que quando em solução. Essa discussão é de interesse

em nosso trabalho, pois há reações em meio fundido e em solução que acontecem abaixo e acima da temperatura de ceiling, por isso na cinética será considerada a reação de homopolimerização do MAH.

2.2.8 Iniciador

As variações associadas ao iniciador consideram tempo de meia-vida e concentração, solubilidade e coeficiente de partição na poliolefina e no monômero, reatividade e especificidade dos radicais gerados pelo iniciador, reações secundárias e natureza de qualquer subproduto gerado pela ação do iniciador, volatilidade e toxicidade do iniciador. O tempo de meia-vida do iniciador deve ser necessariamente menor do que o tempo de residência na extrusora. Em geral, escolhe-se o iniciador considerando que ele deve ter um tempo de meia-vida cinco vezes menor do que o tempo de residência do polímero na extrusora, assim o seu consumo poderá ser de aproximadamente 95%. Um baixo tempo de meia-vida (alta taxa de decomposição) gera alta concentração de radicais livres, o que favorece a reação de “*crosslinking*” entre radicais poliméricos livres. Nesse caso, a taxa de “*grafting*” fica limitada pela taxa de difusão do monômero, pois a mobilidade do monômero diminui quando há polímeros com alto peso molecular. Os iniciadores mais comumente utilizados são os peróxidos de dialquila (Moad, 1999).

2.2.9 Coagente(s)

Esses reagentes são adicionados para promover o aumento da taxa de “*grafting*” ou para inibir o “*crosslinking*” e outras reações secundárias. Os coagentes podem ser comonômeros, solventes, agentes de transferência de cadeia ou outros aditivos. No caso dos polietilenos, não é muito comum a utilização de comonômeros, pois este é menos suscetível à cisão beta (Moad, 1999).

2.2.10 Desenho da extrusora

Extrusoras reativas têm usualmente uma construção modular, permitindo múltiplos arranjos dos elementos da hélice e seções de barreiras, para que esta se ajuste às condições do processo em que será utilizada. Com cada arranjo é possível obter-se diferentes eficiências de mistura, tempos de residência, aquecimento por atrito (“*shear heating*”), pressão e eficiência de volatilização.

2.3 Efeitos das condições de processo

A Tabela 1, extraída de Moad (1999), mostra uma combinação entre os fatores citados anteriormente que favorecem a reação de “*grafting*” e minimizam as reações secundárias de “*crosslinking*”, cisão e homopolimerização. Ela pode ser utilizada como referência inicial na escolha de parâmetros de processo.

Tabela 1 – Condições de processo para minimizar reações secundárias e maximizar “*grafting*” (Moad, 1999)

Critério	Para minimizar			Para maximizar
	<i>Crosslinking</i>	Cisão	Homopolimerização	“ <i>Grafting</i> ”
Eficiência de agitação	Aumentar	Aumentar	Aumentar	Aumentar
Temperatura	Aumentar	Reduzir	-	Aumentar
Pressão	Aumentar	Reduzir	Aumentar	Aumentar
Concentração de monômero	-	Aumentar	Aumentar	Aumentar
Concentração de radicais	Reduzir	Reduzir	Reduzir	Aumentar
Concentração de coagentes	-	Aumentar	-	Aumentar

2.4 Avaliação da reação de “*Grafting*”

Na literatura há diversas formas de se reportar a avaliação da reação de “*grafting*”. No entanto, as mais comumente apresentadas são a análise de teor de “*grafting*” e eficiência de “*grafting*”. O teor de “*grafting*” é definido como a porcentagem em massa de anidrido maleico enxertado no polímero em relação à quantidade de polímero. A eficiência é definida como a quantidade enxertada em relação à quantidade adicionada de anidrido maleico no processo. A quantidade de anidrido maleico incorporada ao polímero pode ser avaliada por infravermelho ou titulação, mas também se pode utilizar ressonância magnética e raios-X. A titulação é realizada através de hidrólise ácida dos grupos anidridos. Essa hidrólise acontece com aquecimento, o que garante a quebra da cadeia

polimérica formada, assim, a titulação determinará a quantidade de meros de anidrido maleico.

A Tabela 2 apresenta uma lista com as principais análises realizadas para o processo de “*grafting*”, assim como a finalidade de cada análise.

Tabela 2 - Análises para caracterização do polímero após o “*grafting*”

Análise	Método	Informação
Teor de gel	SOXHLET (extração com solvente)	Teor de polímero insolúvel
Teor de “ <i>grafting</i> ”	FTIR, titulação	Razão entre quantidade de monômero enxertado pela massa de polímero + massa de monômero enxertado (Zhu, Y., et al., 2004).
Eficiência de “ <i>grafting</i> ”	FTIR, titulação	Razão entre a quantidade de monômero consumida, pela quantidade inicial adicionada na reação (Zhu, Y., et al., 2004).
Viscosidade	Viscosímetro	Proporcional ao peso molecular do polímero
Distribuição de peso molecular	Cromatografia de permeação em gel	Propriedade do polímero
Índice de carbonila	FTIR	Indicativo do teor de “ <i>grafting</i> ”
Cristalinidade	Scanning calorimetry	Proporcional ao peso molecular
Temperatura de Fusão	Scanning Calorimetry	Proporcional ao peso molecular

2.5 Síntese dos dados da literatura

A Tabela (3) mostra uma breve síntese dos dados disponíveis na literatura estudada em relação aos processos utilizados, monômeros e iniciadores.

Tabela 3 - Relação de estudos sobre “grafting” encontrados na literatura.

Referência	Processo*	Monômero**	Iniciador***
Aghjeh et al., 2006	A	MAH	DHBP
Akzo Nobel, Technical Bulletin, 2007	A	MAH	Trigonox 101, Perkadox 14, Trigonox 145, D120, Trigonox T, Perkadox BC, CHMPP
Akzo Nobel, Technical Bulletin, 2007	A	Nourymix MA903 Nourymix MA915	Trigonox 101, Perkadox Bc, Perkadox 14
Beigzadeh, 2003	P, D	Etileno	NE
Bettini, 1999	A	MAH	DHBP
Camara et al., 2006	A, C	NE	DCP, DHBP
Campos et al., 2004	A	THA ou MAH	PB
Chandranupap, Bhattacharya, 2000	A	MAH ou GMA	Lupersol 101
Chen et al., 2008	A	MAH	DCP
Cheung, Balke, 1997	C	-	Lupersol 101, Lupersol 231, Lupersol 553-M75
Cho, et al., 2008	A	GMA	PB, DCP
Ciolino, et al., 2004	A	Ácido 10-undecílico	DHBP
Fukuoka, 2000	A	Silace S210	DHBP
Ganzeveld, Janssen, 2004	A	MAH	
Ghaemy, Roohina, 2003	A	Silace S210	DBP
Giudici, 1994	B	-	Peróxidos, NE
Giudici, 1994	A, B, C	MAH	Lupersol 130
Giudici, 2007	A	MAH	DCP, DHBP
Grigoryeva, Karger-Kocsis, 2000	A	MAH	Trigonox 101
Heinen et al., 1996	A	MAH	Trigonox T
Heshkali et al. 2007	A	MAH	DHBP
Lu, Chung, 2000	A	MAH	PB
Machado et al., 2004	A	MAH	NE
Machado et al., 2000	A	MAH	DHBP, DBP, BBP
Moad, 1999	A	Diversos	Diversos
Passaglia et al., 2000	A	DEM	DCP
Qiang Shi et al., 2007	A	AMA, AA, MMA	Irradiação
Rosales et al., 2003	A	DEM	DCP
Shi et al, 2006	A	AA	DCP
Shi et al., 2006	A	AA, MAH	DCP
Suwanda, Balke, 1989	C	-	Lupersol 101
Tobita, 2001	B, D	NE	NE
Van Duin, 2003	A	MAH	DHBP, DBP
Zhang et al., 2007	A	monômeros vinílicos	NE
Zhang, Baker, 1998	A	Estireno	L 231, L575, tAPB
Zhang et al., 2006	A	MAH	DHBP

Legenda Geral: NE = não especificado, NA = não se aplica

Legenda Processo: A = “grafting”, B=cisão, C=*crosslinking*, D = branching, P = polimerização

Legenda Monômero: MAH= anidrido maleico, GMA = metacrilato de glicidila, AA =ácido acrílico, AMA = ácido metacrílico; Silace S210 = vinyltrimethoxysilane; MMA = metilmetacrilato, THA = anidrido ftálico, DEM = maleato dietila

Legenda Iniciador: PB = peróxido de benzoíla; Trigonox T = tert-butyl cumyl peroxide; Trigonox 101 = DHBP = 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperóxido) hexane; Trigonox B = DBP = di-tert butyl peroxide; DCP = dicumil peroxide; NE = não especificado; L231 = 1,1-di-(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylhexanoate; L575 = t-amyloperoxy-2-ethylhexanoate; tAPB = t-amyloperbenzoate; BBP = Trigonox D = 2,2-bis(tert-butyl-eroxyde)butane; Lupersol 130 = 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperóxido) hexino-3

Dentre os trabalhos apresentados na tabela 3, alguns se destacaram pelo estudo da influência dos parâmetros de processo na reação de “*grafting*”, via execução de experimentos e análises do polímero durante o processo.

Suwanda e Balke (1989) realizaram um planejamento de experimentos, variando-se a temperatura de reação, tipo de iniciador e concentração de iniciador e, avaliaram o índice de fluidez do produto final (“*melt flow index*”).

Sheshkali et al. (2007) realizaram uma avaliação da influência da concentração do monômero MA e iniciador DTBPH no teor de “*grafting*” no PE. Avaliaram teor de “*grafting*” por titulação e FTIR, teor de gel por ASTM D2765, fluidez do produto final pelo método ASTM D1238. Mostram que o teor de “*grafting*” aumenta com o aumento da concentração de peróxido até um valor máximo. O aumento no teor de iniciador aumenta a formação de gel e o teor de “*grafting*” como um resultado da geração de macrorradicais. Apesar disso, como a taxa de “*grafting*” com relação à concentração de radicais é de primeira ordem e a reação de terminação é de segunda ordem, um aumento na concentração de iniciador, direciona o consumo de radicais livres para terminação, o que pode reduzir a reação de “*grafting*” em altas concentrações de iniciador devido ao decréscimo da ocorrência de “*grafting*” e homopolimerização do MA. Com o aumento na reação de “*crosslinking*”, reduz-se a difusão de macrorradicais, diminuindo a taxa de terminação de macrorradicais e a formação de gel.

Machado et al. (2000) e Shi et al. (2005) estudaram o processo de “*grafting*” em extrusoras e avaliaram o processo ao longo de seu eixo.

Machado et al. (2000) estudaram “*grafting*” de PE com MA, EPM com MA, e PP com MA, utilizando como iniciador o DHBP. Realizaram uma série de experimentos, variando o tipo de poliolefina, teor de MA e teor de DHBP. Avaliaram o teor de “*grafting*” em relação ao tempo de residência na extrusora em função do comprimento da extrusora, teor de “*crosslinking*” ou degradação, teor de gel e viscosidade dinâmica. Mostraram uma variação no teor de “*grafting*” com a mudança de poliolefina. A quantidade de “*grafting*” em EPM e PP foi similar a de PE mas esses foram diferentes do “*grafting*” de PP. O maior teor de “*grafting*” foi obtido com PE e o menor com PP. O teor de “*grafting*” varia com a poliolefina devido à competição entre “*grafting*” e cisão β ou “*crosslinking*”.

Shi et al. (2005) estudaram “*grafting*” de ácido acrílico e anidrido maleico em LLDPE. Analisaram teor de “*grafting*”, fração mássica de polímero que sofreu “*grafting*”, concentração de radicais livres ao longo do tempo. As variáveis estudadas foram: concentração de monômero, temperatura de reação e dose de irradiação utilizada para promover a quebra do iniciador. O trabalho considera homopolimerização no processo e analisa separadamente o teor de “*grafting*” e a massa de homopolímero.

O boletim técnico da Akzo Nobel (2007) avaliou o “*grafting*” de PP e da blenda NBR (borracha nitrito-butadieno) + PP (40:60) com diferentes iniciadores e analisou a importância da solubilidade do iniciador na conversão das reações, avaliando o parâmetro de solubilidade de diferentes iniciadores, que variam de 13.8 a 18.6 (J/cm³)^{1/2}. Apresentam dados de teor de gel, índice de fluidez (“melt flow index”, MFI) e teor de “*grafting*”. Para a blenda NBR/PP, aumentando-se a concentração do iniciador, há um aumento no MFI, o que indica um aumento na degradação da fase PP devido à maior afinidade do peróxido com a fase PP. Apesar disso, o resultado do MFI não é consequência apenas da degradação, ou cisão, sofrida pela fase PP. O MFI é simultaneamente afetado pela formação de ligações cruzadas que a fase NBR sofre e pelas alterações na estrutura

morfológica da blenda. Aumentando-se a concentração do iniciador, aumenta-se também o teor de gel formado, no entanto, dados experimentais mostraram que a formação do gel não é totalmente dependente da concentração do iniciador, e sim, do coeficiente de partição do iniciador na blenda NBR/PP.

Para o PP, foi observado o oposto: com o aumento da solubilidade do iniciador, obtiveram-se menor teor de “*grafting*” e menor MFI.

Em outro boletim técnico da Akzo Nobel (2007) foi apresentado um estudo do “*grafting*” de LDPE com Nourymix MA903, EPDM com Nourymix MA903 e PP com Nourymix MA915. Foram analisados o teor de “*grafting*” das amostras por infravermelho e titulação, índice de carbonila (IC) (intensidade do MAH enxertado pela intensidade de um pico característico do polímero modificado), viscosidade do polímero fundido. Foram avaliadas a influência da poliolefina, do tipo de iniciador e sua concentração e da concentração de MAH no teor de “*grafting*” de MAH. Para o sistema LDPE + Nourymix MA903 + Peróxido, em que o teor de iniciador foi variado de 0,04 a 0,5 meq/100g, pode-se dizer que o teor de “*grafting*” apresenta um máximo em função da concentração inicial do iniciador, o polímero modificado é incolor quando a concentração de anidrido maleico utilizada está abaixo da concentração ótima, e quando a concentração está acima, o polímero apresenta coloração marrom, o que indica a presença de oligômeros de anidrido maleico. A eficiência do “*grafting*” foi medida através da razão: MAH enxertado / MAH inicial e, conforme aumentou a razão peróxido/MAH, a eficiência de “*grafting*” também aumentou.

Chen et al. (2008) apresentaram um estudo sobre “*grafting*” de metacrilato de glicidila (GMA) em HDPE em um misturador, utilizando peróxido de benzoíla (BP) ou peróxido de dicumila (DCP) como iniciadores. Analisaram teor de “*grafting*” via titulação e via espectroscopia de FTIR e apresentaram um comparativo entre as duas técnicas. Analisaram também MFI e cristalinidade, apresentaram dados de torque e “*grafting*” em função do tempo, e mostraram que um aumento no teor de “*grafting*” resulta em uma diminuição no MFI.

2.5.1 Purificação da amostra para análise

Ghaemy e Hussain (2003), Machado et al. (2000 e 2004) e Zhu et al. (2004) descrevem em seus respectivos trabalhos o procedimento de purificação das amostras obtidas do processo antes da realização da titulação para determinação no teor de “*grafting*”. A purificação é realizada por precipitações e filtrações, considerando-se que polietileno enxertado é solúvel em xileno e insolúvel em acetona, poli-MAH (homopolímero de anidrido maleico) é solúvel em acetona, MAH é solúvel em acetona e PE-gel é insolúvel em xileno e acetona.

No trabalho de Ghaemy e Hussain (2003) foi feita a precipitação de HDPE-g-MAH (HDPE que sofreu enxerto de MAH) e PE-gel em acetona, removendo-se o MAH não reagido e o poli-MA. O Precipitado (1) é lavado com acetona para remoção de todo MA e poli-MA residual. Então, o Precipitado (2) que contém HDPE-g-MAH e PE-gel é dissolvido em xileno. O Precipitado (3), PE-gel, que é insolúvel em xileno, é removido por filtração. Assim, a amostra final contém apenas HDPE-g-MAH. A Figura (4) ilustra o processo descrito anteriormente.

Figura 4 – Desenho esquemático do processo de purificação de amostra do processo antes da titulação para determinação do teor de “*grafting*”.

2.6 Determinação analítica do teor de “*grafting*”

A amostra, após o processo de purificação, conterá apenas o polietileno que sofreu enxerto de anidrido maleico. Essa amostra é aquecida e sofre hidrólise, garantindo a quebra da molécula em n-meros de MAH. A amostra é então neutralizada com KOH fornecendo o teor de “*grafting*”. A forma de apresentar os resultados analíticos diverge um pouco em cada trabalho. Sendo ora apresentados como teor de “*grafting*”, ora como conversão de “*grafting*”, como mostram as Eq. (1) e (2).

$$\text{Teor de "Grafting" (\%)} = \text{g MAH consumido} / \text{g polímero} \quad (1)$$

$$\text{Conversão de "Grafting" (\%)} = \text{g MAH consumido} / \text{g MAH carregado} \quad (2)$$

2.7 Determinação analítica do teor de gel

De acordo com Machado et al. (2000), a determinação do teor de gel foi realizada por extração. Cerca de 1,5g de amostra foi colocada em um cadinho “gaiola” de aço inoxidável com malha de 120-mesh. Essa amostra foi imersa em uma solução de tolueno em ebulição. A extração foi realizada com refluxo durante 24h. O solvente foi renovado após 12h de destilação. Após a remoção do solvente, as amostras secaram em um forno a vácuo, inertizado com nitrogênio, a 180°C, durante 5h. Após esse processo as amostras foram pesadas novamente.

3 DESENVOLVIMENTO DO MODELO

Como ponto de partida para o desenvolvimento do modelo do processo de “*grafting*”, apresenta-se inicialmente, o modelo geral de modificação química de polímeros por mecanismo de radicais livres descrito nos trabalhos de Hamielec et al. (1991) e Zhu (1991), o qual considera a ocorrência simultânea de reações de cisão, enxerto (“*grafting*”) e formação de ligações cruzadas (“*crosslinking*”).

Este modelo geral serviu de base para o desenvolvimento do modelo aplicado ao caso de enxerto de anidrido maleico em polietileno, de um lado com a simplificação de considerar desprezíveis as reações de cisão, menos importantes para o caso de polietileno, e por outro lado com inclusão da possibilidade de ocorrer homopropagação do anidrido maleico, originalmente não contemplada no modelo de Hamielec et al. (1991).

3.1 Modelo geral de Hamielec et al. (1991)

A modelagem cinética do processo de enxerto de aditivo em poliolefinas via processo de radicais livres, incluindo as reações de cisão, formação de ligações cruzadas e enxerto, pode ser descrita genericamente pelas reações (a) a (f), apresentadas a seguir, conforme Hamielec et al. (1991):

(a) Decomposição térmica do iniciador, gerando radicais livres (fragmentos do iniciador):

- (b) Abstração de hidrogênio do polímero, dando origem a um radical polimérico com centro ativo no meio da cadeia:

- (c) Cisão β do radical polimérico, dando origem a um radical com centro ativo na ponta, e uma molécula de polímero (com ligação dupla terminal):

- (d) Enxerto do aditivo, isto é, reações do aditivo com radicais livres, dando origem a radicais enxertados:

- (e) Reações de transferência de cadeia entre os radicais e moléculas do polímero:

(f) Reações de terminação entre os diversos tipos de radicais

Onde:

I = representa a molécula de iniciador,

A = representa a molécula de aditivo (anidrido maleico),

S = representa um produto secundário e inerte,

P_r = representa uma molécula de polímero com r unidades monoméricas,

$R_o^\bullet$ = representa um radical gerado pela decomposição do iniciador,

$R_{o'}^\bullet$ = representa um radical gerado pela decomposição do iniciador aditivado,

$R_r^{b\bullet}$ = representa um radical polimérico com r meros cujo centro ativo está no meio da cadeia

$R_r^{e\bullet}$ = representa um radical polimérico com r meros cujo centro ativo está na extremidade da cadeia,

$R_{r'}^{b\bullet}$ = representa um radical polimérico com r meros, com molécula de aditivo enxertada, e cujo centro ativo está no meio da cadeia,

$R_{r'}^{e\bullet}$ = representa um radical polimérico com r meros, com molécula de aditivo enxertada, e cujo centro ativo está na extremidade da cadeia.

A partir dessas reações, podem ser escritas as equações de balanço de massa de cada espécie que descreverão as transformações ocorridas durante o processo. No caso de mecanismo de radicais livres, emprega-se a hipótese de estado pseudo-estacionário para o balanço das espécies de radicais livres, que levam a simplificações nas equações finais do modelo.

A Figura (5) ilustra os vários tipos de radicais poliméricos considerados neste modelo.

Figura 5 - Tipos de radicais considerados no modelo

O modelo cinético acima descrito em forma compacta representa um conjunto de reações elementares que descrevem o mecanismo de modificação de poliolefinas por radicais livres, incluindo as reações de cisão, formação de ligações cruzadas, e enxerto. Todas estas etapas podem, em princípio, ocorrer simultaneamente durante o processo de modificação de polímeros.

Com base nestas etapas elementares, podem ser escritos os balanços de cada espécie em um reator de batelada, e admitindo estado pseudo-estacionário para as espécies radicais livres, é possível deduzir as equações que descrevam os diferentes graus de modificação do polímero (grau de cisão, grau de formação de ligações cruzadas, grau de enxerto) e também uma equação integro-diferencial que descreva a distribuição de massas molares do polímero (Hamielec et al., 1991; Zhu, 1991). Este modelo geral, no entanto, é bastante complexo matematicamente, e mesmo sua solução numérica é bastante trabalhosa (Gloor, 1993; Giudici, 1994).

A estrutura do modelo geral de Hamielec et al. (1991) serviu de base para o desenvolvimento do modelo para o processo de enxerto de anidrido maleico em polietileno, a seguir apresentado.

3.2 Modelo para o processo de enxerto de anidrido maleico em polietileno via radicais livres

O modelo geral apresentado anteriormente serviu de base para o desenvolvimento do modelo aplicado ao caso de enxerto de anidrido maleico em polietileno, de um lado com a simplificação de considerar desprezíveis as reações de cisão, menos importantes para o caso de polietileno, e por outro lado com inclusão da possibilidade de ocorrer homopropagação do anidrido maleico, originalmente não contemplada no modelo de Hamielec et al (1991).

Foram consideradas as etapas de decomposição do iniciador, abstração de hidrogênio, enxerto de aditivo, transferência de cadeia e terminação. Além destas, foi considerada a reação de homopolimerização do monômero (anidrido maleico), pois há dados empíricos que indicam a ocorrência desta reação, mesmo em temperaturas acima da $T_{ceiling}$. Por outro lado, como uma simplificação do modelo cinético, a reação de cisão dos radicais poliméricos não

foi considerada. Ao contrário do caso de modificação de polipropileno, onde os radicais formados por abstração de hidrogênio são muito instáveis e tendem a sofrer cisão muito rapidamente, os radicais gerados do polietileno por abstração de hidrogênio são muito mais estáveis e tendem a formar preferencialmente ligações cruzadas (Giudici, 1994). Dessa forma, o processo de enxerto de anidrido maleico em polietileno foi modelado considerando o seguinte conjunto de etapas:

onde:

I = molécula de iniciador

A = molécula pequena que pode ser enxertada a uma cadeia como aditivo

S = produto secundário formado quando o radical iniciador arranca um hidrogênio ou sofre terminação por desproporcionamento

P = polímero

R_b = radical polimérico no meio da cadeia (secundário ou terciário)

R_b' = radical polimérico no meio da cadeia, sendo que este radical sofreu "grafting"

R_0 = radical gerado pelo iniciador

R_0' = radical iniciador aditivado por "grafting"

Com as etapas reacionais acima consideradas, pode-se escrever as equações de balanço para cada espécie: I, A, A_g , R_0 , R_0' , R_b , R_b' e para R_{tot} (ver Eq. (3) a (10)), onde A_g é a quantidade de monômero enxertada no polímero, A é a concentração de monômero livre (não reagido), I é a concentração do iniciador, R_b e R_b' são respectivamente, concentração total de radicais do tipo b e tipo b', Q_1 é o momento de primeira ordem do polímero morto, que é equivalente à concentração total de unidades monoméricas em todas as moléculas de polímero, e R_{tot} é a concentração total de todos os radicais livres de todos os tipos.

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (3)$$

$$\frac{dA}{dt} = -k_{ao} R_0 A - k_a R_b A - k_p R_0' A - k_p R_b' A \quad (4)$$

$$\frac{dA_g}{dt} = k_a A R_b + k_p R_b' A \quad (5)$$

$$\frac{dR_o}{dt} = 2fk_d I - k_{ao}AR_o - k_{hao}Q_1R_o - k_tR_{tot}R_o = 0 \quad (6)$$

$$\frac{dR_{o'}}{dt} = k_{ao}AR_o - k_{ha}'Q_1R_o' - k_tR_o'R_{tot} = 0 \quad (7)$$

$$\frac{dR_b}{dt} = k_{hao}Q_1R_o - k_aAR_b + k_{ha}'Q_1R_o' + k_{ha}'Q_1R_b' - k_tR_bR_{tot} = 0 \quad (8)$$

$$\frac{dR_{b'}}{dt} = k_aAR_b - k_{ha}'Q_1R_b' - k_tR_b'R_{tot} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{dR_{tot}}{dt} = 2fk_d I - k_tR_{tot}R_{tot} = 0 \quad (10)$$

As equações de balanço foram escritas considerando um reator de batelada de volume constante (podendo também ser igualmente aplicadas para o caso de reator tubular ideal, bastando substituir o tempo pelo tempo espacial).

Adotando-se a hipótese de estado pseudo-estacionário para as espécies radicalares, as Eq. (6) a (10) podem ser igualadas a zero, tornando-se, portanto, equações algébricas. Resolvendo estas equações algébricas, resultam as Eq. (11) a (17).

$$R_{tot} = R_o + R_b + R_{o'} + R_{b'} = \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_t}} \quad (11)$$

$$R_o = \frac{2fk_d I}{k_{ha}Q_1 + k_{ao}A + k_tR_{tot}} \quad (12)$$

$$R_{o'} = \frac{k_{ao}R_oA}{k_{ha}'Q_1 + k_tR_{tot}} \quad (13)$$

$$R_b + R_{b'} = \frac{k_{ha}R_oQ_1 + k_{ha}'Q_1R_o'}{k_tR_{tot}} = m \quad (14)$$

$$R_{b'} = \left(\frac{k_aA}{k_{ha}'Q_1 + k_tR_{tot}} \right) R_b = nR_b \quad (15)$$

$$R_b = \frac{m}{1+n} \quad (16)$$

$$R_{b'} = nR_b \quad (17)$$

A concentração de iniciador pode ser obtida da integração da Eq.(3), supondo condições isotérmicas:

$$I = I_o \exp(-k_d t) \quad (18)$$

A concentração do monômero ou aditivo é obtida pela integração da Eq.(4) e a quantidade de aditivo enxertada é obtida pela integração da Eq. (5).

Resolvendo as Eq. algébricas (11) a (18) e as Eq. diferenciais (4) e (5), obtém-se as concentrações das diferentes espécies ao longo do tempo, supondo que as reações ocorrem em um reator de batelada.

3.2.1 Cálculo do teor de gel

Paralelamente ao enxerto de anidrido maleico ao polietileno, ocorrem as reações de terminação por combinação entre os radicais poliméricos. Se os radicais forem do tipo b ou b', estas reações de terminação por combinação levam à formação de ligações cruzadas, favorecendo o aumento da massa molar média do polímero. Se a quantidade de ligações cruzadas formadas neste processo for suficientemente elevada, isto pode levar à formação de polímero reticulado, formando molécula(s) de polímero com tamanho (massa molecular) efetivo muito grande, virtualmente infinito, conhecido como gel. A formação deste material reticulado, ou gel, muda muito as propriedades do polímero, já que a fração de polímero gel é insolúvel nos melhores solventes e é termorrígida (não “derrete”). O instante em que se forma a primeira macromolécula

reticulada, de massa molar efetiva praticamente infinita (ou, na realidade, muitas ordens de grandeza maior que a das demais moléculas poliméricas) é dito ponto de gel ou ponto de gelificação. Depois de iniciada a formação do polímero reticulado ou gel no meio reacional, a continuação das reações que levam a formação de ligações cruzadas converte a fração não-reticulada, solúvel, chamada “sol”, em mais gel.

Diferentes abordagens existem na literatura para calcular o teor de gel em processos de polimerização. No caso de modificação de polímeros, Zhu (1991), usando o modelo geral de Hamielec et al. (1991), deduziu uma equação integro-diferencial que descreve a variação, com o grau de modificação sofrida pelo polímero, da distribuição de massas molares (MWD) expressa como a fração mássica $w(r)$ de polímero sol com tamanho de cadeia (grau de polimerização) r . A integral desta distribuição para todos os tamanhos r fornece a fração de sol. O problema maior desta abordagem é a solução (numérica) da equação integro-diferencial, que requer métodos numéricos sofisticados e um número bastante elevado de pontos de discretização da MWD.

O uso do método dos momentos, muito usado na modelagem de processos de polimerização, não é aplicável nos problemas em que ocorre formação de gel porque no ponto de gel todos os momentos de ordem superior (exceto os de ordem zero e um) tendem a infinito, causando problemas numéricos. Além disso, existe o problema de “fechamento” dos momentos, isto é, em muitos problemas (p.ex. no caso de cisão e também no caso de formação de ligações cruzadas) a equação que descreve o momento de ordem i depende do momento de ordem $i+1$, e assim sucessivamente, requerendo uma relação adicional que artificialmente “feche” o conjunto de equações para um número finito de momentos.

Uma abordagem interessante desenvolvida por Teymor e Campbell (1994), é a técnica conhecida por “fracionamento numérico”, que constitui uma alternativa eficaz para evitar o problema da divergência do método de momentos após a formação de gel. No método de fracionamento numérico o polímero é

dividido conceitualmente em diferentes “gerações”, sendo a primeira geração L formada pelas moléculas lineares do polímero antes da formação de ramificações, a primeira geração ramificada, B1, como a primeira ramificação recebida por L. Um polímero da geração seguinte, B2, será então a união de 2 polímeros da geração B1 e assim sucessivamente. Em geral, de 5 a 10 gerações são suficientes para representar o processo de formação de gel, com pequenos desvios. Atribui-se uma regra para a mudança de geração, em que uma molécula só muda de geração quando reagir com outra de mesma geração, sendo que resultará em uma molécula da geração consecutiva e também quando uma molécula reagir com outra de geração diferente, o produto terá a geração da molécula de maior geração. Para o cálculo do teor de gel, calcula-se o momento de ordem 1 de todo o polímero e os momentos de ordem 1 individuais de cada geração, faz a soma de todos os momentos individuais e a diferença entre o momento total e a soma dos momentos individuais é zero até que se inicia a formação de gel. Após esse ponto, essa diferença tende a crescer, marcando a transição da fase sol para a fase gel. Teymor e Cozewith (1998) ilustraram o uso desta técnica de fracionamento numérico para o caso de processo de modificação de polímero por formação de ligações cruzadas.

No presente trabalho, optou-se por calcular o teor de gel usando uma abordagem simplificada descrita nos trabalhos de Zhu (1991) e Hamielec et al. (1991), considerando a ocorrência tanto de cisão como de formação de ligações cruzadas, de acordo com o modelo cinético geral apresentado no item 3.1. Neste caso, pode-se definir o grau de cisão, u , e o grau de formação de ligações cruzadas, x , que podem ser calculados, respectivamente, por:

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{Q_1} \left(k_{cs} R_b - \frac{1}{2} \sum_x \sum_x^{(e,e')(e,e')} k_{tc,xx} R_x R_x \right) \quad (19)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{Q_1} \left(\sum_x \sum_x^{(b,b')(b,b')} k_{tc,xx} R_x R_x + \frac{1}{2} \sum_x \sum_x^{(b,b')(e,e')} k_{tc,xx} R_x R_x \right) \quad (20)$$

Onde:

u : representa o grau de cisão

x : representa o grau de ligações cruzadas

k_{cs} : constante cinética de cisão

k_{tc} : constante cinética de terminação

R_b : concentração de radicais cujo centro ativo está no meio da cadeia;

R_b : concentração de radicais com molécula de aditivo enxertada, cujo centro ativo está no meio da cadeia;

R_e : concentração de radicais cujo centro ativo está na extremidade da cadeia;

R_e : concentração de radicais com molécula de aditivo enxertada, cujo centro ativo está na extremidade da cadeia;

Considerando, simplifcadamente:

- (a) que os processos de cisão e de formação de ligações cruzadas ocorram, conceitualmente, de forma seqüencial (primeiro cisão, depois formação de ligações cruzadas);
- (b) que a distribuição de massas molares do polímero inicial seja uma distribuição do tipo Flory:

$$w(r,0) = \frac{r}{(r_n)^2} \exp\left[-\frac{r}{r_n}\right] \quad (21)$$

onde r_n é o tamanho de cadeia médio numérico;

- (c) que a fração de sol resultante do processo de formação de ligações cruzadas possa ser calculada pela equação recursiva proposta por Flory (1953):

$$s = \sum_{r=1}^{\infty} w(r,0) [1 - (1-s)x]^r \quad (22)$$

onde $w(r,0)$ representa a distribuição de massas molares resultante do processo de cisão,

Zhu (1991) mostrou que o teor de sol, s , e a fração de gel, g , podem ser calculados por:

$$s + s^{1/2} = \frac{2}{r_{w0}x} + \frac{u}{x} \quad (23)$$

$$g = 1 - s \quad (24)$$

Onde r_{w0} é o *tamanho de cadeia médio mássico*.

A equação (23) é também conhecida por equação de Charlesby-Pinner (Charlesby & Pinner, 1959).

Adaptando-se as Eq. (19) e (20) para a nomenclatura adotada no modelo descrito no item 3.2, tem-se:

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{Q_1} \left[k_{cs} R_b - \frac{1}{2} k_t (R_e R_e + 2 R_e' R_e + R_e' R_e') \right] \quad (25)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{Q_1} k_t \left[R_b R_b + 2 R_b R_b' + R_b' R_b' + \frac{1}{2} (R_b R_e + R_b R_e' + R_b' R_e + R_b' R_e') \right] \quad (26)$$

Considerando-se que não haverá cisão: $k_{cs} = 0$, $u = 0$ e $R_e = R_e' = 0$, pois não haverá formação de radicais do tipo “e”, resta apenas a equação (24) para avaliar o grau de ligações cruzadas x , que fica na forma:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{Q_1} k_t [R_b R_b + 2 R_b R_b' + R_b' R_b'] \quad (27)$$

e o teor de sol pode ser calculado por:

$$s + s^{1/2} = \frac{2}{r_{w0}x} \quad (28)$$

3.3 Simulação

O modelo formado pelas equações diferenciais (4), (5) e (27) e as equações algébricas (11) a (18), (27) e (28) foram resolvidas utilizando o programa Matlab[®] versão 2006. Para a integração numérica das equações diferenciais foi utilizado o algoritmo “ode45” que se baseia no método explícito de Runge-Kutta.

Para a estimação de parâmetros por ajuste do modelo a dados experimentais foi utilizado o algoritmo “nlinfit” do Matlab que se baseia no método de Marquardt e utiliza o critério de mínimos quadrados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 *Estimação de parâmetros do modelo*

O modelo desenvolvido, apresentado no Capítulo 3, foi inicialmente ajustado aos dados experimentais publicados no artigo de Ghaemy e Roohina (2003). Uma vez ajustado o modelo e estimados os parâmetros, o modelo foi avaliado e validado com dados experimentais de outros trabalhos da literatura, não usados na etapa de estimação de parâmetros.

No trabalho de Ghaemy e Roohina (2003), o processo de enxerto de anidrido maleico em polietileno foi estudado experimentalmente em solução, utilizando xileno como solvente. O processo foi realizado em um frasco equipado com entrada para nitrogênio, termômetro e condensador de refluxo. Como iniciadores, foram utilizados peróxido de benzoíla (BP), peróxido de dicumila (DCP) e azo-bis-isobutironitrila (AIBN), testados individualmente em cada experimento, ou seja, nenhum dos testes realizados utilizou mistura de iniciadores. Foram variados tempo e temperatura de reação e, concentração de reagentes. Os reagentes envolvidos no processo apresentado por Ghaemy e Roohina (2003) estão descritos na Tabela 4:

Tabela 4 – Reagentes usados nos experimentos de Ghaemy e Roohina (2003)

Função	Reagente
Solvente	xileno
Poliolefina	HDPE, polietileno de alta densidade
Monômero	MAH, anidrido maleico
Iniciador	BP, peróxido de benzoíla
Iniciador	AIBN, azo-bis-isobutironitrila
Iniciador	DCP, peróxido de dicumila

As constantes cinéticas apresentadas na Tabela 5 foram utilizadas como referências iniciais nas simulações realizadas e foram então otimizadas para permitir um melhor ajuste do modelo aos dados experimentais.

A constante de propagação do anidrido maleico em xileno está de acordo com Al-Roomi e Hussain (2006) que apresentaram um estudo cinético da homopolimerização em xileno utilizando como iniciador DCP e AIBN.

Tabela 5 – Constantes cinéticas reportadas na literatura.

Sigla	Descrição	Valor adotado	Unidade	Ref.
k_a	Constante cinética de enxerto de monômero no radical polimérico Rb	1,09E+04	L/(mol.s)	Zhu et al. (2004)
k_{ao}	Constante cinética de enxerto de monômero no radical iniciador RO	2,85E+06	L/(mol.s)	Zhu et al. (2004)
k_p	Constante cinética de propagação do monômero com DCP em o-xileno	0,4567	L/(mol.s)	Al-Roomi, Hussain (2006)
$k_{ha'}$	Constante cinética de abstração de hidrogênio de P para Ro' ou Rb'	8,0E+02	L/(mol.s)	Russell (2002)
k_{hao}	Constante cinética de abstração de hidrogênio de P para Ro	5,7E+06	L/(mol.s)	Zhu et al. (2004)
k_t	Constante cinética de terminação	1,99E+08	L/(mol.s)	Zhu et al. (2004)

As constantes cinéticas de decomposição dos iniciadores foram calculadas de acordo com a equação de Arrhenius:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) = k(T_1) \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \quad (29)$$

As Tabelas (6) e (7) apresentam os dados utilizados para cada iniciador de acordo com duas referências distintas.

Tabela 6 - Dados para cálculo das constantes de decomposição dos iniciadores, ARKEMA (2001)

Iniciador	Solvente	E_a [J/mol]	A [s ⁻¹]	kd [s ⁻¹] a 110 °C
BP	Decano	1,29E+05	5,27E+14	1,44E-03
AIBN	Tolueno	1,37E+05	2,59E+16	5,86E-03
DCP	Benzeno	1,54E+05	7,47E+15	7,91E-06

Tabela 7 - Dados para cálculo das constantes de decomposição dos iniciadores, Brandrup et al. (1989)

Iniciador	Solvente	E_a [kJ/mol]	T_1 (°C)	k_{d1} [s ⁻¹]	k_{d2} [s ⁻¹] a 110 °C
BP	xileno	125,7	80	3,10E-05	7,22E-06
AIBN	xileno	131,0	80	1,53E-04	3,35E-05
DCP	benzeno	159,0	115	2,05E-05	2,71E-05

Os dados da Tabela 8 foram utilizados para os cálculos de concentrações molares dos componentes envolvidos no processo avaliado. A Tabela 9 apresenta as condições de processo estudadas no trabalho de Ghaemy e Roohina (2003).

Tabela 8 – Propriedades dos compostos envolvidos no processo.

Substância	Densidade g/cm ³	MM	Fórmula	Fonte
Xileno	0,864	106,16	C ₈ H ₁₀	http://www.ilo.org/public/english/protection/safe/work/cis/products/icsc/dtasht/index.htm
HDPE	0,952	5E+05	(C ₂ H ₄) _n	Adotado, baseado em Brandrup, Immergut (1989)
MAH	1,5	98,06	C ₄ H ₂ O ₃	http://www.ilo.org/public/english/protection/safe/work/cis/products/icsc/dtasht/index.htm
BP	1,3	242,23	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	http://www.ilo.org/public/english/protection/safe/work/cis/products/icsc/dtasht/index.htm
AIBN	1,1	164,24	C ₈ H ₁₂ N ₄	http://www.ilo.org/public/english/protection/safe/work/cis/products/icsc/dtasht/index.htm
DCP	1,0	270,40	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	http://www.ilo.org/public/english/protection/safe/work/cis/products/icsc/dtasht/index.htm

Tabela 9 - Condições de processo utilizadas no trabalho de Ghaemy e Roohina (2003).

	Descrição	Valor adotado	Unidade
T	Temperatura de reação	110	°C
Io DCP	Concentração inicial de iniciador DCP	0,015	mol/L
Io BP	Concentração inicial de iniciador BP	0,016	mol/L
Io AIBN	Concentração inicial de iniciador AIBN	0,025	mol/L
Ao	Concentração inicial de monômero	0,817	mol/L

4.1.1 Discussão sobre os dados experimentais de Ghaemy e Roohina (2003)

O Gráfico (1) representa a reação de “*grafting*” com diferentes iniciadores: DCP, BP e AIBN em função do tempo. A condição de processo utilizada nos experimentos foi: 110 °C, 2g de HDPE, 100g de xileno, 10g de anidrido maleico e 0,5g de iniciador. Nota-se que há um aumento na conversão de “*grafting*” com o tempo para o processo estudado. Pode-se observar também que ainda não houve uma estabilização na conversão de “*grafting*” após o tempo de 2 horas.

Gráfico 1 - Conversão de “*grafting*” em função do tempo para diferentes iniciadores. Dados experimentais de Ghaemy e Roohina (2003). Processo realizado a 110 °C, com 2g de HDPE, 100g de xileno, 10g de anidrido maleico e 0,5g de iniciador.

A diferença na conversão de “*grafting*” pode ser atribuída à diferença no tempo de meia-vida dos iniciadores nas condições dos experimentos, sendo o tempo de meia vida a 110 °C de cada iniciador: AIBN < 7 min, BP~18min, DCP~12h. Ou seja, AIBN<BP<DCP. Assim, quanto menor o tempo meia vida, mais rápido o iniciador formará radicais livres, o que favorece a terminação por combinação e consequentemente menor será a conversão de “*grafting*”. Além

disso, conforme Ghaemy e Roohina (2003), a combinação de radicais fragmento do AIBN (azocomposto) gera espécies estáveis, enquanto DCP e BP (peróxidos) geram moléculas instáveis que podem sofrer nova decomposição, sendo portanto menor a “perda” de radicais.

O Gráfico (2) mostra a conversão de “*grafting*” até 10 h de reação quando o iniciador utilizado é o BP. Aproximadamente 36% do MAH foi incorporado (enxertado) ao polietileno, formando o PE-g-MAH. O restante do anidrido pode ter sido consumido por homopolimerização, ou simplesmente pode permanecer não reagido, após o esgotamento do iniciador.

Gráfico 2 – Conversão de “*grafting*” em função do tempo. Dados experimentais de Ghaemy e Roohina (2003). Processo realizado a 110 °C, com 2g de HDPE, 100g de xileno, 10g de anidrido maleico e 0,5g BP.

O Gráfico (3) apresenta um aumento na conversão de “*grafting*” em função do aumento da concentração inicial de iniciador até um valor máximo, a partir do qual, com o aumento adicional da quantidade de iniciador, há uma redução na conversão de “*grafting*”. Para baixas concentrações de iniciador, o aumento na conversão de “*grafting*” pode ser explicado pelo aumento na taxa de

iniciação, o que aumenta a concentração de radicais livres no meio reacional e favorece todas as reações que dependem da formação de radicais livres. As reações de “*grafting*” são de primeira ordem em relação aos radicais poliméricos e são favorecidas frente às reações de terminação, que são de segunda ordem em relação aos radicais poliméricos. Para concentrações de iniciador maiores, a concentração de radicais livres poliméricos formados é maior, favorecendo as reações de terminação por combinação e por desproporcionamento entre radicais (reações de segunda ordem em relação aos radicais), e desfavorecendo a ocorrência de “*grafting*” (reações de primeira ordem em relação aos radicais).

Gráfico 3 – Conversão de “*grafting*” em função da concentração de iniciador. Dados experimentais de Ghomey e Roohina (2003). Processo realizado com atmosfera de N₂, a 110°C, durante 3h, com 2g de HDPE, 100g de xileno, 10g de anidrido maleico e quantidades variáveis de BP.

No Gráfico (4) mostra-se o efeito da quantidade de polietileno sobre a conversão de “*grafting*”, para quantidades fixas de solvente, de iniciador e de anidrido maleico. Aumentando-se a razão PE/MA (ou seja, aumentando a concentração inicial de polímero), há um aumento na conversão de “*grafting*”, até um limite a partir do qual a conversão de “*grafting*” decresce, mostrando a tendência de haver um ponto de máxima conversão de “*grafting*”.

Gráfico 4 – Conversão de “*grafting*” em função da razão PE/MA. Dados experimentais de Ghamey e Roohina (2003). Processo realizado a 110°C, durante 3h, com 100g de xileno, 16g de anidrido maleico, 0,75g de BP e quantidades variáveis de HDPE.

4.1.2 Ajuste do modelo aos dados experimentais de Ghaemy e Roohina (2003)

As primeiras simulações realizadas, utilizando-se os parâmetros reportados na Tabela (5), tirados da literatura, não reproduziram satisfatoriamente o comportamento dos dados experimentais. Por isso, procedeu-se uma etapa de ajuste (otimização) das constantes cinéticas de propagação (k_p), terminação (k_t), transferência de cadeia para polímero ($k_{ha'}$), enxerto do radical iniciador (k_{ao}), enxerto do radical polimérico (k_a), abstração de hidrogênio pelo radical iniciador (k_{hao}), abstração de hidrogênio pelo radical iniciador que já sofreu “*grafting*” ($k_{hao'}$), fixando-se apenas a constante cinética de decomposição do iniciador (k_d) em cada simulação, ou seja, os valores de k_d não foram otimizados, foram apenas variados entre as simulações, utilizando-se diferentes referências, conforme mostrado nas Tabelas (6) e (7).

A Tabela (10) mostra os valores do conjunto de constantes cinéticas otimizadas, para cada valor de k_d fixado. Na coluna referente aos k_d s utilizados, para o k_d artigo de Ghaemy e Roohina (2003), utilizou-se para seu cálculo, o tempo de meia vida informado no artigo. A diferença entre os k_d s apresentados nas colunas k_d Handbook 1 e k_d Handbook 2 está no solvente utilizado. Os Gráficos (5) a (8) mostram os resultados para cada simulação.

Tabela 10 - Valores das constantes otimizadas e fixas

Constantes ajustadas					
	Estimativas iniciais	Usando k_d Arkema	Usando k_d Ghaemy e Roohina (2003)	Usando k_d Handbook 1 (Brandrup, Immergut)	Usando k_d Handbook 2 (Brandrup, Immergut)
k_a	1,09E+04	23,6	1,23E-08	1,76E-09	4,95E-11
k_{ao}	1,99E+08	1,28E+08	1,36E+09	4,84E-09	1,66E-06
k_{hal}	4,57E-01	7,99E+02	7,99E+02	8,00E+02	7,99E+02
k_{hao}	5,70E+06	4,91E+11	1,99E+01	2,01E+01	4,25E+05
k_t	8,00E+02	4,51E+13	2,76E+08	1,13E+07	1,01E+07
k_p	2,85E+06	1,31E+08	6,11E+12	2,83E+12	5,29E+13
Constantes fixadas					
k_d BP (110°C)		1,44E-03	6,42E-04	7,22E-06	2,99E-05
k_d AIBN (110°C)		5,86E-03	1,65E-03	3,35E-05	9,94E-05
k_d DCP (110°C)		7,91E-06	1,60E-05	2,71E-05	2,05E-05

Gráfico 5 – Ajuste do modelo utilizando k_d Arkema.

Gráfico 6 – Ajuste do modelo utilizando k_d com tempo de meia-vida do artigo de Ghaemy e Roohina (2003).

Gráfico 7 – Ajuste do modelo utilizando k_d do Handbook 1.

Gráfico 8 – Ajuste do modelo utilizando k_d do Handbook 2.

Dentre os quatro casos apresentados, o que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o apresentado no Gráfico (5). Este apresentou melhor ajuste e maior diferenciação na conversão de “*grafting*” no início das reações para cada tipo de iniciador usado.

Usando este conjunto de constantes, foram simulados outros casos do artigo de Ghaemy e Roohina (2003), e a comparação dos resultados do modelo com os respectivos dados experimentais está mostrada nos Gráficos (9) e (10). O modelo é capaz de representar satisfatoriamente o efeito da concentração inicial de anidrido maleico sobre a conversão final de “*grafting*”, e também, em menor grau, o efeito da concentração de iniciador sobre a conversão de “*grafting*”.

Gráfico 9 – Dados experimentais versus resultados do modelo. Conversão de “*grafting*” em função da razão PE/MA. Dados experimentais de Ghaemy e Roohina (2003), para processo realizado a 110°C, durante 3h, com 100g de xileno, 16g de anidrido maleico, 0,75g de BP e quantidades variáveis de HDPE.

Gráfico 10 – Dados experimentais versus resultados do modelo. Conversão de “*grafting*” em função da concentração de iniciador. Dados experimentais de Ghaemy e Roohina (2003), para processo realizado com atmosfera de N₂, a 110 °C, durante 3h, com 2g de HDPE, 100g de xileno, 10g de anidrido maleico e quantidades variáveis de BP.

Nos itens que seguem, são apresentados resultados comparando as previsões do modelo com dados experimentais de outras fontes, não usados na etapa de estimação de parâmetros do modelo.

4.2 Comparação com dados experimentais de Yang et al. (2003)

Yang et al. (2003) estudaram o processo de “*grafting*” de anidrido maleico em ImPE (polietileno de baixo peso molecular, $M_n = 1700$ g/mol e $M_w = 4000$ g/mol), usando como solvente o-DCB (o-diclorobenzeno), temperatura de 170 °C, tempo de reação de 1h, e iniciador DTBP (peróxido de di-terc-butila). O processo foi realizado em um frasco equipado com entrada para nitrogênio, termômetro e condensador de refluxo. A Tabela (11) apresenta as condições experimentais utilizadas nos experimentos 1 a 7, e também empregadas nas respectivas simulações. Os casos 1 a 7 simulados estão na Tabela (11). A constante cinética de decomposição do DTBP utilizada na simulação foi $1,76E-03$ s⁻¹ a 170 °C (calculado de acordo com Archema, 2005).

Tabela 11 – Informações utilizadas na simulação dos dados experimentais de Yang et al. (2004)

	PE	MA	Ao	mol MA	DTBP	Io	solvente	Q1	% “grafting”
Casos	[mol]	[mol]	[mol/L]	/molDTBP	[mol]	[mol/L]	[mol]	[mol/L]	mássica
1	0,00025	0,0025	0,0581	0,037	0,069	1,571	0,265	0,815	0,01
2	0,00025	0,0051	0,1157	0,074	0,069	1,564	0,265	0,811	0,06
3	0,00025	0,0102	0,2304	0,15	0,068	1,536	0,265	0,807	0,16
4	0,00025	0,0204	0,4530	0,3	0,068	1,510	0,265	0,794	0,35
5	0,00025	0,1019	1,9950	1,5	0,068	1,330	0,265	0,699	2,10
6	0,00025	0,2039	3,4728	3	0,068	1,158	0,265	0,608	2,40
7	0,00025	0,2548	4,0658	3,7	0,069	1,099	0,265	0,570	2,30

O Gráfico (11) apresenta a comparação dos dados de Yang et al. (2003) com os resultados calculados através da simulação. As constantes cinéticas anteriormente obtidas para os dados de Ghaemy e Roohina (2003) foram utilizadas como estimativas iniciais, e o valor das constantes foram re-ajustadas

para os dados do presente caso. As constantes obtidas estão apresentadas na Tabela (12). Pode-se notar que elas não variaram muito em relação às estimativas iniciais. O Gráfico (11) apresenta a comparação entre os dados experimentais e os resultados do modelo, mostrando que ocorreu um bom ajuste.

Tabela 12 – Constantes cinéticas ajustadas

Constantes	Ka	Kao	Khal	Khao	Kt	Kp
Estimativa inicial	8,66E-02	2,82E+04	8,00E+02	5,26E+11	1,16E+16	6,52E+12
Valores otimizados	8,77E-02	3,45E+04	8,00E+02	4,30E+11	8,62E+15	4,10E+13

Gráfico 11 - Comparação dos dados experimentais de Yang, et al. com os resultados da simulação

Yang et al. (2003) sugerem que há uma diferenciação entre os tipos de moléculas de polímero que sofreram “*grafting*”, conforme mostra a Figura (6). Como o MA é um forte receptor de elétrons, há uma maior tendência a reações de desproporcionamento e abstração de hidrogênio, em relação à formação de ligações cruzadas (“*crosslinking*”). Isso sugere que são formadas primordialmente as moléculas do tipo I e II apresentadas na Figura (6).

Figura 6 – Terminação de macroradicais MA-g-PE, Yang et al. (2003)

4.3 Comparação com dados experimentais de Machado et al. (2004)

Machado et al. (2004) faz um importante estudo experimental do processo de “grafting” de anidrido maleico em polietileno em estado fundido, usando uma extrusora. Os autores fizeram medições ao longo do comprimento da extrusora, conforme mostra a Figura (7).

Figura 7 – Layout da extrusora utilizada por Machado et al. (2004) e localização dos pontos de amostragem.

As condições de processo adotadas estão apresentadas na Tabela (13).

Tabela 13 – Condições de processo de Machado et al. (2004).

Variável	Condição adotada
Tipo de “ <i>grafting</i> ”	“melt <i>grafting</i> ”
Temperatura	200 °C
Tempo de residência na extrusora	2 minutos
Iniciador	DHBP ($k_d=0,128 \text{ s}^{-1}$ a 200 °C) 2,5-bis(terc-butilperóxido)-2,5 dimetilhexane
Monômero	Anidrido maleico
Polímero	HDPE (polietileno de alta densidade) Mw=6,0E+04.

A constante de decomposição do iniciador foi calculada de acordo com Eq. (29) sendo energia de ativação $E_A=1,55\text{E}+05 \text{ J/mol}$ e fator de frequência $A=1,68\text{E}+16 \text{ s}^{-1}$, fornecidos pelo fabricante Akzo Nobel e citados no artigo. O processo foi realizado com 5% de MA e 1% de DHBP, conforme mostrado na Tabela (14).

Tabela 14 – Composição do meio reacional nos ensaios de Machado et al. (2004).

Composto	MM	% massa	Massa (g)	mol	Q1 (mol)
HDPE	60000	94	94	0,0016	3,3571
DHBP	290,44	1	1	0,0034	-
MA	98,05	5	5	0,0510	-

Foram utilizadas as constantes cinéticas obtidas do caso de Ghaemy e Roohina (2003) como valor inicial para a otimização. O melhor ajuste foi obtido com as constantes apresentadas na Tabela (15). Deve-se observar que as constantes otimizadas têm valores bastante diferentes das estimativas iniciais, o que é esperado, uma vez que o processo estudado por Machado et al. (2004) era em meio de polímero fundido, enquanto que o de Ghaemy e Roohina (2003) era em solução.

Tabela 15 - Constantes cinéticas ajustadas

Constantes	k_a	k_{ao}	k_{hal}	k_{hao}	k_t	k_p
Estimativa inicial	8,66E-02	2,82E+04	8,00E+02	5,26E+11	1,16E+16	6,52E+12
Valores otimizados	3,29E+03	8,66E+05	4,37E+04	1,81E+11	4,51E+13	4,85E+08

O Gráfico (12) apresenta a comparação dos dados experimentais de Machado et al. (2004) com os resultados calculados através da simulação. Observa-se um resultado coerente. Os dados experimentais (e também as simulações) são reportados em função do tempo de residência, cada valor de tempo correspondente a uma dada posição ao longo do comprimento da extrusora. O modelo, neste caso, adota a hipótese de que a extrusora funciona como um reator tubular ideal.

Gráfico 12 - Comparação dos dados experimentais de Machado et al. 2004, com os resultados da simulação

4.4 Comparação com dados experimentais de Machado et al. (2000)

No trabalho de Machado et al. (2000) são apresentados dados obtidos em condições similares ao descrito no trabalho de Machado et al. (2004), com exceção do polímero. Machado et al. (2000) trabalharam com dois diferentes tipos de polímeros de polietileno, chamados de PE1 ($M_w=6,0E+04$) e PE2 ($M_w=3,0E+04$). Os casos simulados, condições experimentais e resultados finais de teor de gel e teor de “*grafting*” na saída da extrusora estão apresentados na Tabela (16).

As constantes utilizadas nas simulações dos ensaios de Machado et al. (2000) estão na Tabela (17).

Tabela 16 – Composição do meio reacional e resultados de análise dos ensaios de Machado et al. (2000).

EXPERIMENTO	POLÍMERO	PM	MA%	DHBP%	GEL%	GRAF%
1	PE1	6,0E+04	4,7	0,94	6	1,72
2	PE1	6,0E+04	4,7	0,47	7	1,58
3	PE1	6,0E+04	4,8	0	-	0,12
4	PE1	6,0E+04	0,98	0,98	54	0,4
5	PE1	6,0E+04	0,99	0,49	10	0,46
6	PE1	6,0E+04	0	0,99	52	-
10	PE2	3,0E+04	4,7	0,94	0	1,93

Tabela 17 - Constantes cinéticas ajustadas para os ensaios de Machado et al. (2000).

Constantes	k_a	k_{ao}	k_{hal}	k_{hao}	k_t	k_p
Estimativas iniciais	3,29E+03	8,65E+05	4,37E+04	1,81E+11	4,51E+13	4,85E+08
Valores otimizados	3,31E+01	5,33E+10	0,00E+00	1,46E+09	1,48E+02	2,22E+01

Os resultados das simulações de teor de “*grafting*” podem ser observados nos Gráficos (13) a (16) e os resultados de teor de Gel, nos Gráficos (17) a (19). Os gráficos de teor de “*grafting*” referem-se aos experimentos 1, 2, 4 e 5 e os gráficos de teor de gel são dos experimentos 1, 4 e 5, conforme apresentados na Tabela (16).

Gráfico 13 – Comparação da simulação com dados experimentais. Teor de “*Grafting*” - Experimento 1 (Machado, 2000)

Gráfico 14 – Comparação da simulação com dados experimentais. Teor de “*Grafting*” - Experimento 2 (Machado, 2000)

Gráfico 15 – Comparação da simulação com dados experimentais. Teor de “*Grafting*” - Experimento 4 (Machado, 2000)

Gráfico 16 – Comparação da simulação com dados experimentais. Teor de “*Grafting*” - Experimento 5 (Machado, 2000)

Como no item anterior, os resultados, tanto experimentais como do modelo, são reportados nos gráficos em função do tempo de residência, cada valor de tempo corresponde a uma posição axial ao longo do comprimento da extrusora, operando em regime permanente. O modelo adota a hipótese de que a extrusora funciona como um reator tubular ideal. Os valores de teor de “*grafting*” calculados pelo modelo apresentaram um bom ajuste em relação aos dados experimentais, mostrando novamente a validade do modelo apresentado.

Gráfico 17 – Comparação da simulação com dados experimentais. Teor de Gel - Experimento 1 (Machado, 2000)

Gráfico 18 – Comparação da simulação com dados experimentais. Teor de Gel - Experimento 4 (Machado, 2000)

Gráfico 19 – Comparação da simulação com dados experimentais. Teor de Gel - Experimento 5 (Machado, 2000)

Para os valores de teor de gel, observa-se uma grande divergência qualitativa entre as previsões do modelo e os dados no Gráfico (17), que apresenta os dados experimentais do experimento 1. Os dados experimentais mostram um máximo de teor de gel em torno de 30 segundos de reação, e em seguida, um decréscimo no teor de gel, enquanto os dados calculados pelo modelo não apresentam esse comportamento. Segundo Machado et al. (2000), essa queda pode ser devido à degradação do polímero e não deve estar associada com o peróxido, pois neste ponto da extrusora, todo o peróxido já sofreu decomposição.

Uma tentativa de representar esta queda do teor de gel foi realizada, alterando-se o modelo, de modo a incluir adicionalmente no mecanismo, a reação de cisão.

4.5 Modelo modificado, incluindo cisão

Com a finalidade de tentar representar melhor o comportamento observado experimentalmente no Gráfico (17), o modelo foi modificado para incluir adicionalmente a reação de cisão, que havia sido descartada no desenvolvimento do modelo apresentado no Capítulo 3.

Com esta modificação, o esquema cinético anteriormente considerado no Capítulo 3 deve ser acrescido das seguintes etapas reacionais:

Com a inclusão da reação de cisão, radicais com centro ativo na extremidade da cadeia são formados (radicais tipo e). Estes radicais podem sofrer reação de enxerto formando radicais enxertados tipo e', os quais poderiam também sofrer homopropagação de anidrido maleico. Adicionalmente, reações de transferência de cadeia e de terminação entre estes radicais tipo e e tipo e' entre si e com todos os demais tipos de radicais precisam ser considerados.

Com essas reações adicionais, as Eq. (4), (5) e (7) são rearranjadas e são adicionadas as Eq. (33) e (34) para as espécies radicalares Re e Re':

$$\frac{dA}{dt} = -k_{ao}R_oA - k_aR_bA - k_pR_o'A - k_pR_b'A - k_aR_eA - k_pR_e'A \quad (30)$$

$$\frac{dA_g}{dt} = k_aAR_b + k_pR_b'A + k_aR_eA + k_pR_e'A \quad (31)$$

$$\frac{dR_b}{dt} = k_{hao}Q_1R_o - k_aAR_b + k_{ha}'Q_1R_o' + k_{ha}'Q_1R_b' - k_tR_bR_{tot} - k_{cs}R_b + k_{ha}'R_e'Q_1 = 0 \quad (32)$$

$$\frac{dR_e}{dt} = k_{cs}R_b - k_aAR_e - k_tR_{tot}R_e \quad (33)$$

$$\frac{dR_e'}{dt} = k_{ae}AR_e - k_tR_{tot}R_e' - k_{ha}'R_e'Q_1 \quad (34)$$

Adotando-se a hipótese de estado pseudo-estacionário para as espécies radicalares (Rb, Re e Re'), então as Eq.(32) a (34) podem ser igualadas a zero. Sendo assim, essas equações poderão ser resolvidas algebricamente.

$$R_b = \frac{k_{hao}Q_1R_o + k_{ha}'Q_1(R_o' + R_b' + R_e')}{k_aA + k_tR_{tot} + k_{cs}} \quad (35)$$

$$R_b' = \frac{k_aA}{k_{ha}'Q_1 + k_tR_{tot}} \cdot R_b \quad (36)$$

$$R_e = \frac{k_{cs}R_b}{k_aA + k_tR_{tot}} \quad (37)$$

$$R_e' = \frac{k_aR_eA}{k_{haa}'Q_1 + k_tR_{tot}} \quad (38)$$

Rearranjando as Eq. (35) a (38) de modo a tornar o cálculo seqüencial e sem necessidade de iterações, as concentrações dos diferentes tipos de radicais pode ser calculado pelas seguintes relações:

$$R_b = \frac{m}{1 + n + p - nop} \quad (39)$$

$$R_b' = nR_b \quad (40)$$

$$R_e = pR_b \quad (41)$$

$$R_e' = nR_e \quad (42)$$

onde as variáveis auxiliares m, n, o e p são definidos por:

$$m = \frac{k_{hso}Q_1R_o + k_{ha}'Q_1R_o'}{k_tR_{tot}} \quad (43)$$

$$n = \frac{k_{hao}R_oQ_1 + k_{ha}'Q_1R_o'}{k_tR_{tot}} \quad (44)$$

$$o = \frac{k_{ha}'Q_1}{k_tR_{tot}} \quad (45)$$

$$p = \frac{k_{cs}}{k_tR_{tot}} \quad (46)$$

Com estas modificações, o novo conjunto de equações a ser resolvido para levar em conta a possibilidade de degradação dos radicais poliméricos através de cisão será composto por equações algébricas e diferenciais, conforme apresentado na Tabela (18).

Tabela 18 – Equações e suas respectivas variáveis associadas

Variável	Equação
R_{tot}	11
R_o	12
R_o'	13
m	43
n	44
o	45
p	46
R_b	35
R_b'	36
R_e	37
R_e'	38
dA/dt	30
$d\bar{A}g/dt$	31
du/dt	25
dx/dt	26
s	23
g	24

4.5.1 Simulação com dados experimentais de Machado (2000) com modelo incluindo cisão

Após incluir a possibilidade de degradação do polímero via reação de cisão, novas simulações foram executadas, e os resultados obtidos não variaram significativamente em relação aos anteriormente apresentados.

Foram feitas as seguintes considerações: $k_{ae}=k_a$ e $k_{cs}= 8,1E+05 \text{ s}^{-1}$, sendo a constante de cisão retirada do trabalho de Aguiar (2009), como referência inicial. A Tabela (19) apresenta os valores das constantes cinéticas adotadas e os valores otimizados.

Tabela 19 - Constantes cinéticas ajustadas para os ensaios de Machado et al. (2000).

Constantes	k_a	k_{ao}	k_{hal}	k_{hao}	k_t	k_p	k_{ae}	k_{cs}
Estimativas iniciais	3,31E+01	5,33E+10	0.00E+00	1,46E+09	1,48E+02	2,22E+01	3,31E+01	8,10E+05
Valores otimizados	8,26E+01	5,21E+10	0,00E+00	1,38E+09	1,17E+03	6,29E+01	0,00E+00	1,00E+00

Gráfico 20 – Teor de “Grafting” - Experimento 1 (Machado, 2000)

Gráfico 21 – Teor de “*Grafting*” - Experimento 2 (Machado, 2000)

Gráfico 22 – Teor de “*Grafting*” - Experimento 4 (Machado, 2000)

Gráfico 23 – Teor de “*Grafting*” - Experimento 5 (Machado, 2000)

Os dados de teor de “*grafting*” calculados pelo modelo apresentaram um bom ajuste em relação aos dados experimentais, mostrando que o modelo completo representou bem os dados experimentais.

Gráfico 24 – Teor de Gel - Experimento 1 (Machado, 2000)

Gráfico 25 – Teor de Gel - Experimento 4 (Machado, 2000)

Gráfico 26 – Teor de Gel - Experimento 5 (Machado, 2000)

Observando-se os Gráficos (20) a (26), pode-se dizer que o modelo que incorporou a reação de cisão não modificou o comportamento das curvas traçadas e também não melhorou o ajuste ao teor de gel do Experimento (1). Isso comprova que a queda no teor de gel apresentado no Experimento (1) não foi devido à reação de cisão.

Isto, de certa forma, confirma que a hipótese inicialmente adotada de desconsiderar a reação de cisão é razoável para o processo de modificação de polietileno por radicais livres.

Os resultados da simulação confirmam que para o caso do experimento 1 (e de resto, também nos demais experimentos de Machado et al., 2000) o iniciador já estava completamente esgotado em 40 segundos. Portanto, a queda no teor de gel observada experimentalmente, não pode ser atribuída às reações de cisão beta dos radicais poliméricos. Uma possível explicação para este comportamento do Experimento (1) poderia ser processo de degradação térmica ou degradação do polímero por cisalhamento na extrusora, mas não dependente da presença de radicais livres. Porém, como o mesmo comportamento (de queda do teor de gel no Experimento (1)) não foi observado nos demais ensaios, em condições similares, poderia ser uma situação particular ocorrida no ensaio; neste caso, uma explicação mais embasada dependeria de repetições dos experimentos em condições melhor controladas e com medições mais detalhadas.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que o modelo matemático do processo de “*Grafting*” de anidrido maleico em polietileno desenvolvido foi capaz de representar satisfatoriamente dados experimentais apresentados na literatura selecionados para testar o modelo. O desenvolvimento do modelo cinético que incluiu o processo de cisão foi importante para confirmar a validação do processo, pois comprovou que no processo de “*grafting*” de polietileno, nas condições testadas, a reação de cisão não é significativa e não precisa ser explicitamente considerada.

O modelo desenvolvido foi testado com diferentes conjuntos de dados de diferentes autores da literatura. O modelo pode ser útil para estudos de previsão sobre o processo de “*grafting*”, em especial os efeitos da concentração e tipo de iniciador, concentração de anidrido maleico, presença ou não de solvente, temperatura, tempo (em processos em batelada) ou tempo de residência (em processos contínuos em extrusora). O modelo pode ser usado para estudos de otimização do processo. Além disso, o modelo desenvolvido fornece um melhor entendimento do mecanismo do processo estudado, permitindo uma melhor compreensão das complexas interações entre as variáveis de processo.

Como recomendação para futuros trabalhos em continuação ao presente estudo sugere-se que o modelo ora desenvolvido poderá servir de base para o desenvolvimento de modelos para outros processos de “*grafting*” com outros tipos de monômeros ou aditivos. Adicionalmente, o modelo pode servir de base também para o desenvolvimento de modelos mais gerais que sejam aplicáveis não apenas a polietileno, mas também a outros tipos de polímero (polipropileno, EPDM, etc.).

Além disso, em trabalhos futuros o modelo poderia ser modificado no tocante ao cálculo da fração de gel, substituindo a abordagem simplificada aqui utilizada por uma abordagem mais rigorosa como aquela que utiliza a técnica de fracionamento numérico. Finalmente, o desenvolvimento de trabalhos experimentais com medições mais detalhadas e melhor controladas poderia ter grande utilidade no melhoramento e aperfeiçoamento do modelo desenvolvido no presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- Aghjeh, M. K. R.; Nazockdast, H.; Assempour, H. **Parameters Affecting the Free-Radical Melt “grafting” of Maleic Anhydride onto Linear Low-Density Polyethylene in an Internal Mixer.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 99, 141-149, 2006.
- Aguiar, L. G. de.; **Modelagem matemática do processo de enxerto de anidrido maleico em polipropileno na forma fundida.** Tese de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2009.
- Akzo Nobel, Boletim Técnico, **Initiators for High Polymers**, 2006.
- Akzo Nobel, Technical Bulletin, **Solubility aspects of peroxides in modification of polymers and polymer blends.** Akzo Nobel, 16 pg, 2007.
- Akzo Nobel, Technical Bulletin, **Modification of polyolefins with maleic anhydride.**, 12 pg, 2007.
- Alexiadis, O.; Mavrantzas, V. G.; Khare, R.; Beckers, J.; Baljon, A. R. C. **End-Bridging Monte Carlo Simulation of Bulk and Grafted amorphous polyethylene above and below the glass transition.** Macromolecules, Vol. 41, No. 3, 987-996, 2008.
- Al-Roomi, Y. M.; Hussain, K. F. **Homo-oligomerization of Maleic Anhydride in Nonpolar Solvents: A Kinetic Study of Deviations from Nonlinear Behavior.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, 3404–3412, 2006.
- Arkema. **Planilha de Excel com dados para cálculo de constante cinética e tempo de meia-vida de iniciadores**, 2005.
- Beigzadeh, D. **Monte Carlo Simulation of Long-Chain Branched polyethylene chains synthesized with dual-site type catalyst systems.** Macromol. Theory Simul., Vol. 12, No. 2/3, 174-183, 2003.
- Bettini, S. H. P.; Agnelli, J. A. M. **Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. I. Effect of maleic anhydride and peroxide concentration on the reaction.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 74, 247-255, 1999.
- Brandrup, J.; Immergut, E. H. **Polymer Handbook.** 3rd ed.; Wiley: New York, II-1, II-4, II-33, 1989.
- Camara, S.; Gilbert, B. C.; Meier, R. J.; Duin, M. v.; Whitwood, A. C. **EPR studies of peroxide decomposition radical formation and reactions relevant to cross-linking and grafting in polyolefins.** Polymer, Vol. 47, 4683-4693, 2006.
- Campos, P. G. S.; Fantini, M. C. A.; Petri, D. F. S. **Grafting of Tetrahydrophthalic and Maleic Anhydride Onto Polyolefins in Solution.** J. Braz. Chem. Soc., Vol. 15, No. 4, 532-540, 2004.

- Chandranupap, P.; Bhattacharya, S. N. **Reactive processing of polyolefins with MAH and GMA in the presence of various additives.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 78, 2405-2415, 2000.
- Charlesby, A. ; Pinner, S.H., **Analysis of the solubility behaviour of irradiated polyethylene and other polymers,** Proc. Roy. Soc., A249, 367-386 (1959).
- Chen, Z.; Fang, P.; Wang, H.; Wang, S. **Effect of the Graft Yield of Maleic Anhydride on the Rheological Behaviors, Mechanical Properties, Thermal Properties, and Free Volumes of Maleic Anhydride Grafted High-Density Polyethylene.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 107, 985–992, 2008.
- Cheung, P. C.; Balke, S. T. **Reactive extrusion of Polypropylene/polyethylene blends: Kinetic model development.** Ind. Eng. Chem.. Res., vol. 36, No. 4, 1191-1201, 1997.
- Cho, K. Y.; Eom, J.; Kim, C.; Park, J. **Grafting of Glycidyl Methacrylate onto High-Density polyethylene with traction time in the batch mixer.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 108, 1093–1099, 2008.
- Ciolino, A.; Valle's, E. M.; Failla, M. D. **Melt grafting of 10-Undecenoic Acid onto Linear Low density polyethylene.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, 2303–2311, 2004.
- Cozewith, C.; Graessley, W. W.; Strate, G. V. **Polymer crosslinking in continuous flow stirred reactors.** Chemical Engineering Science, Vol. 34, 245-248, 1979.
- Cozewith, C.; Teymor, F. **Polymer cross-linking in post-gel region for continuous and batch reactors.** Aichei Journal, Vol. 44, No. 3, 722-732, 1998.
- Dérand, H.; and Wesslén, B. **Synthesis and characterization of anionic graft copolymers containing poly(ethylene oxide) grafts.** Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 33, 571-579, 1995.
- Flory, P. J. **Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. V. Post-gelation.** J. Am. Chem. Soc., Vol. 69 (1), 30–35, 1947.
- Fukuoka, T. **Numerical Analysis of a Reactive Extrusion Process. Part I: kinetics study on grafting of vinylsilane to polyethylene.** Polymer Engineering and Science, Vol. 40, No. 72, 2000.
- Fukuoka, T. **Numerical Analysis of a Reactive Extrusion Process. Part II: Simulations and verifications for the twin screw extrusion.** Polymer Engineering and Science, Vol. 40, No 12, 2524-2538, 2000.
- Ganzeveld, K. J.; Janssen, L. P. B. M. **The grafting of maleic anhydride on high density polyethylene in a extruder.** Polymer Engineering and Science, Vol. 32, No. 7, 467 – 474, 2004.

- Ghaemy, M.; Roohina, S. **Grafting of Maleic Anhydride on Polyethylene in a Homogeneous Medium in the Presence of Radical Initiators.** Iranian Polymer Journal, Vol. 12 (1), 21-29, 2003.
- Giudici, R. **Mathematical Modeling of the grafting of maleic anhydride onto polypropylene.** Macromol. Symp., Vol. 259, 354-364, 2007.
- Giudici, R. **Modelagem matemática do processo de cisão de polipropileno por mecanismo de radicais livres.** In. 10° Congresso Brasileiro de engenharia Química, Anais Vol. 2, 1994.
- Giudici, R. **Modelagem matemática do processo de modificação química de polímeros.** Tese de Livre-Docência, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1994.
- Gloor, P. **An investigation of polyolefin manufacturing technology,** Ph.D. Thesis, McMaster University, Canada (1993).
- Grigoryeva, O. P.; Karger-Kocsis, J. **Melt grafting of maleic anhydride onto an ethylene-propylene-diene terpolymer EPDM.** European Polymer Journal, Vol. 36, 1419-1429, 2000.
- Gulmine, J. V. **Processos de envelhecimento e correlações estrutura-propriedades do XLPE.** Tese de doutoramento, Universidade Federal do Paraná, 2004.
- Hamielec, A.E.; Gloor, P.E.; Zhu, S.; **Kinetics of free radical modification of polyolefins in extruders - chain scission, crosslinking and grafting,** Can. J. Chem. Eng. 69, 611-618 (1991).
- Hamielec, A.E., Tobita, H. **"Polymerization Processes",** in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, 393, VCH, Weinheim (1992).
- Heinen, W.; Rosenmoller, C. H.; Wenzel, C. B.; Groot, H. J. M.; Lugtenburg, J.; van Duin, M. **C NMR study of grafting of maleic anhydride onto polyethylene, polypropylene and ethene-propene copolymers.** Macromolecules, Vol. 29, 1151-1157, 1996.
- Heshkali, R. Z.; Assempour, H.; Nazockdast H. **Parameters Affecting the grafting Reaction and Side Reactions Involved in the Free-Radical Melt grafting of Maleic Anhydride onto High-Density Polyethylene.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 105, 1869-1881, 2007.
- Lu, B.; Chung, C. **Synthesis of maleic anhydride grafted polyethylene and polypropylene, with controlled molecular structure.** Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 38, 1337-1343, 2000.
- Machado, A. V.; Gaspar-cunha, A.; Covas, J. A. **Modeling of the grafting of Maleic Anhydride Onto polyethylene in an extruder.** Materials Science Forum, Vol. 455 e Vol. 456, 763-766, 2004.

- Machado, A. V.; Van Duin, M.; Covas, J. A. **Monitoring polyolefin modification along the axis of a twin-screw extruder. II Maleic Anhydride Grafting.** Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 38, 3919–3932, 2000.
- Mano, E. B., **Introdução a Polímeros**, Ed. Edgard Blucher Ltda, 1985.
- Moad, G. **The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion.** Progress in Polymer Science, Vol. 24, 81-142, 1999.
- Odian, G. **Principles of Polymerization.** Wiley, New York, 1991.
- Passaglia, E.; Ciardelli F.; Maschio, G. **Kinetics of the free radical grafting of diethyl maleate onto linear polyethylene.** Polymer International, Vol. 49, 949-952, 2000.
- Qiang Shi, Chuan-Lun Cai, Lian-Chao Zhu, Jing-Hua Yin. **Chain Propagation Kinetics on Melt Grafting Reaction.** Macromolecular Chemistry and Physics, Vol. 208, 1803–1812, 2007.
- Rosales, C.; Marquez, L.; Perera, R.; Rojas, H. **Comparative analysis of reactive extrusion of LDPE and LLDPE.** European Polymer Journal 39 (2003) 1899–1915.
- Russell, K. E. **Free radical graft polymerization and copolymerization at higher temperatures.** Progress in Polymer Science, Vol. 27, 1007-1038, 2002.
- Russell, K. E. **Grafting of maleic anhydride to hydrocarbons below the ceiling temperature.** Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 33, 555-561, 1995.
- Shi, Q.; Zhu, L.; Cai, C.; Yin, J. ; Costa, G. **Kinetics Study on Melt grafting Copolymerization of LLDPE with acid monomers using reactive extrusion method.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 101, 4301–4312, 2006.
- Shi, Q.; Zhu, L.; Cai, C.; Yin, J. **Graft chain propagation rate coefficients of acrylic acid in melt graft copolymerization with linear low density polyethylene.** Polymer. Vol. 47, 1979–1986, 2006.
- Shing, K. R. W.; Baker, W. E.; Russell, K. E. **Kinetics and mechanism of the grafting of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate onto hydrocarbon substrates.** Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 33, 633-642, 1995.
- Suwanda, D.; Balke, S. T. **The reactive extrusion of polyethylene.** ANTEC, 589-592, 1989.
- Teymor, F.; Campbell, J. D. **Analysis of the dynamics of gelation in polymerization reactors using the numerical fractionation technique.** Macromolecules, Vol. 27, No. 9, 2460-2469, 1994.

- Tobita, H. **Simultaneous long-chain branching and random scission: I Monte Carlo Simulation.** Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 39, 391-403, 2001.
- Van Duin, M. **Grafting of polyolefins with maleic anhydride: alchemy or technology?** Macromol. Symp. Vol. 202, 1-10, 2003.
- Yang, L.; Zhang, F.; Endo, T.; Hirotsu, T. **Microstructure of Maleic Anhydride Grafted Polyethylene by High-Resolution Solution-State NMR and FTIR Spectroscopy.** Macromolecules, Vol. 36, No. 13, 4709-4718, 2003.
- Zhang, G.; Jia, Y.; Sun, S.; Wu, L.; Zhao, G.; An, L. **Free Radical grafting of Polyethylene with Vinyl Monomers by Reactive Extrusion.** Macromolecular Theory and Simulations, Vol. 16, 785-796, 2007.
- Zhang, X.; Baker, W. E. **Grafting Styrene onto a Polyethylene Surface- A Model study of an interfacial reaction.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 67, 427-440, 1998.
- Zhang, Y.; Chen, J.; Li, H. **Functionalization of polyolefins with maleic anhydride in melt state through ultrasonic initiation.** Polymer, Vol. 47, 4750-4759, 2006.
- Zhu, Y.; Zhang, R.; Jiang, W. **Grafting of Maleic Anhydride onto Linear Polyethylene: A Monte Carlo Study.** Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 42, 5714-5724, 2004.
- Zhu, S. **Advances in free-radical polymerization kinetics**, Ph. D. Thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada (1991).